Neue Encyklopädie

der

Wissenschaften und Künste.

Für die deutsche Nation

geschrieben

von

Dr. Arneth, Professor in Heidelberg; Dr. Bernoulli, Professor in Basel; Dr. Bischoff, Professor in Heidelberg; Dr. Blum, Professor in Heidelberg; Dr. Bromeis, Professor in Marburg; Dr. Bronn, Hofrath und Professor in Heidelberg; Engelhardt, Oberbaumeister in Kassel; Dr. Flegler, Professor in Zürich; Dr. Fraas, Professor in München; Dr. Grieb in Stuttgart; Dr. Jolly, Professor in Heidelberg; Dr. Kraft, Pfarrer; Dr. Lafaurie in Hamburg; Dr. Lamont, Direktor der Sternwarte in München; Dr. Oppenheim. Dr. Riecke, Pfarrer in Loffenau; Dr. Rückert, Professor in Breslau; Dr. Scherr in Zürich; Dr. Schwegler in Tübingen; Dr. Weber, Gymnasialdirektor in Bremen; Freiherr v. Wedekind, Oberforstrath in Darmstadt; Dr. Zamminer, Professor in Gießen; Dr. Zeller, Professor in Marburg.

Zweiter Band Nro. 3.

Die Chemie mit besonderer Rücksicht auf Technologie von C. Bromeis.

Mit 80 in den Text gedruckten Holzschnitten.

Stuttgart.

Franckh'sche Verlagshandlung.

1854.



Neue Encyklopädie

der

Wissenschaften und Künste.

Für die deutsche Nation

geschrieben

von

Dr. Arneth, Professor in Heidelberg; Dr. Bernoulli, Professor in Basel; Dr. Bischoff, Professor in Heidelberg; Dr. Blum, Professor in Heidelberg; Dr. Bromeis, Professor in Marburg; Dr. Bronn, Hofrath und Professor in Heidelberg; Engelhardt, Oberbaumeister in Kassel; Dr. Flegler, Professor in Zürich; Dr. Fraas, Professor in München; Dr. Grieb in Stuttgart; Dr. Jolly, Professor in Heidelberg; Dr. Kraft, Pfarrer; Dr. Lafaurie in Hamburg; Dr. Lamont, Direktor der Sternwarte in München; Dr. Oppenheim. Dr. Riecke, Pfarrer in Loffenau; Dr. Rückert, Professor in Breslau; Dr. Scherr in Zürich; Dr. Schwegler in Tübingen; Dr. Weber, Gymnasialdirektor in Bremen; Freiherr v. Wedekind, Oberforstrath in Darmstadt; Dr. Zamminer, Professor in Gießen; Dr. Zeller, Professor in Marburg.

Zweiter Band Nro. 3.

Die Chemie mit besonderer Rücksicht auf Technologie von C. Bromeis.

Mit 80 in den Text gedruckten Holzschnitten.

Stuttgart.

Franckh'sche Verlagshandlung.

1854.

Inhaltsverzeichniß.

Erster Theil.

Unorganische Chemie.

Allgemeiner Theil.

Specieller Theil.

Metalloide.

Zweiter Theil.

Organische Chemie.

Allgemeiner Theil.

Specieller Theil.

Die Chemie

mit

besonderer Rücksicht auf Technologie

von

Dr. C. Bromeis,

Privatdocent der Chemie und Technologie an der Universität zu Marburg.

Vorwort.

Als Herr Professor Strecker durch seine Berufung von Gießen nach Christiania zunächst verhindert wurde, den für die Neue Encyklopädie der Wissenschaften und Künste übernommenen kurzen Abriß der Chemie auszuarbeiten, veranlaßte mich mein hochverehrter Lehrer Herr von Liebig, diese Arbeit zu übernehmen. Ich ergriff damals diese Gelegenheit zu einer literarischen Beschäftigung um so lieber, als die Reorganisationen und Beschränkungen, welche die gegenwärtige kurhessische Staatsregierung in dem Realschulwesen einführte, dieselbe nöthigten, mich nach einer zehnjährigen Thätigkeit als Lehrer der Chemie an der Realschule zu Hanau disponibel zu stellen. Da mir durch meine veränderte Stellung auch die Benutzung eines Laboratoriums entzogen war, so habilitirte ich mich an der Universität zu Marburg als Docent für Chemie und Technologie.

Die Bearbeitung dieses Buchs hat sich weniger zur Aufgabe gestellt, eine Lücke in der jetzt so umfangreichen Literatur der Chemie auszufüllen, oder eine specielle Behandlung ihres Gegenstandes nach einer bestimmten Richtung hin zu geben, als sie vielmehr im Zusammenhang mit dem Plan der Neuen Encyklopädie ɩc., von welcher dieses Werkchen einen Theil ausmachen soll, den Zweck verfolgt, bei der sich steigernden Achtung und Wichtigkeit, welche die Chemie täglich mehr und mehr erlangt, und wodurch die Bekanntschaft mit derselben weit über die Grenzen der Hochschulen hinaus zu allgemeinem Bedürfniß geworden ist, in einfacher Darstellung ein deutliches Bild der gesammten heutigen Chemie in ihrer ganzen Ausdehnung in gedrängtester Form zu gewähren.

Da nach dem Plane der Verlagshandlung das Buch aber auch ein selbstständiges Werk bilden, und vorzugsweise zum Gebrauche bei Vorlesungen und beim Unterricht der Chemie dienlich sein soll, so darf es weder eine Philosophie der Chemie noch eine rein technische Chemie sein, sondern muß beide Theile in sorgfältiger Abwägung und inniger Combination enthalten und so geordnet sein, daß ein systematischer Gang des Unterrichts gestattet ist.

Zur Erreichung dieser Aufgabe zerfällt das Buch in zwei Theile, von denen der erstere die unorganische Chemie, der zweite die organische Chemie umfaßt. Jedem derselben geht ein allgemeiner Theil voran, in dem die Aufgaben der beiden Gebiete der Chemie näher bezeichnet sind, sowie die wichtigeren chemischen Gesetze, die mit der chemischen Affinität im nahen Zusammenhang stehenden Cohäsionsverhältnisse der Körper und die, die Affinität so vielfach bedingenden Wirkungen der Wärme, des Lichts und der Electricität, als auch die vorzüglichsten chemischen Theorien, chemische Nomenclatur, chemische Formeln, allgemeine Untersuchungsmethoden und dergleichen, Besprechung finden. Eine kurze historische Skizze, welche die geschichtliche Entwickelung der Chemie als Wissenschaft seit den ältesten Zeiten umfaßt, bildet die Einleitung des Werkchens.

In der unorganischen Chemie ist der allgemein übliche Gang, wie er sich in fast allen bessern deutschen Lehrbüchern der Chemie findet und besonders für Vorträge über Chemie am geeignetsten erscheint, eingehalten. Die Metalloide bilden den Anfang und sind, der

größeren Uebersichtlichkeit wegen, in sechs Gruppen abgetheilt. Um Wiederholungen zu vermeiden, sind bei der Betrachtung jedes einzelnen Metalloids die Verbindungen desselben mit den bereits abgehandelten gleich zusammengefaßt worden. Ein ähnlicher Gang ist bei den Metallen, welche sich den Metalloiden unmittelbar anschließen und ebenfalls in sechs Gruppen abgetheilt sind, befolgt.

Bei dem gegenwärtigen Stand der organischen Chemie ist durch die oft weit aus einander gehenden Ansichten der Chemiker über die Constitution der organischen Körper eine streng wissenschaftliche Classification bis jetzt gerade zu unmöglich und selbst eine einigermassen rationelle Eintheilung höchst schwierig. Es schien mir deßhalb nicht allein gewagt, sondern auch unangemessen, in diesem kleinen Lehrbuche einen derartigen Versuch zu unternehmen, indem es zugleich ein näheres Eindringen in die für das rein theoretische Studium der organischen Chemie gegenwärtig so wichtigen sog. chemischen Theorien verlangte, eine Aufgabe, die der des vorliegenden Werkchens um so ferner liegt, als es nicht allein nur für das erste Studium der Chemie berechnet ist, sondern auch eine mehr praktische Richtung verfolgt. Es ist daher bei der Anordnung im zweiten Theil im Allgemeinen eine natürliche Eintheilung der organischen Verbindungen beibehalten und nur hier und da, in einzelnen Abschnitten, eine dem augenblicklichen Stande der Wissenschaft entsprechende Gruppirung versucht und hierbei vorzugsweise die Theorie der organischen Radicale zu Grunde gelegt worden.

Die Erfahrung, daß in den meisten Lehranstalten und selbst auf Universitäten die wenigsten der Chemie Beflissenen Zeit oder Gelegenheit finden, sich mit dem technologischen Theil der Chemie vertraut zu machen, und die Betrachtung, daß gleichwohl die Erläuterung der in der Natur auftretenden, oder der in den Gewerben Anwendung findenden chemischen Prozesse und Operationen sich schon recht zweckmäßig und ohne großen Zeitaufwand in den ersten Unterricht der Chemie einflechten läßt, haben mich bestimmt, die Betrachtung der wichtigsten Theile der chemischen Technologie, namentlich der Metallurgie, als eine Hauptaufgabe dieses Werkchens anzusehen und ungeachtet seines geringen Umfangs diesen Zweig der Chemie mit größerer Ausführlichkeit zu behandeln, als dies in andern kurzen Lehrbüchern der Chemie in der Regel der Fall ist. Es bietet dies zugleich den Vortheil dar, daß dadurch das Interesse an dem Vortrag nur erhöht und das Ermüdende, was in dem Vorführen zahlloser Namen, Eigenschaften und Erscheinungen unstreitig liegt, größtentheils beseitigt wird, daß hierdurch die Schüler das deutlichste Bild von der Bedeutung und dem direkten Einfluß der Naturwissenschaften auf das praktische Leben gewinnen und in den Stand gesetzt werden, sich in Fabriken, Hüttenwerken u. s. w. zurecht zu finden und mit Nutzen sich darin umzusehen. Aus diesem Grunde sind auch die zahlreichen, in den Text eingedruckten, ausgeführten, zum großen Theil dem Werke eigenthümlichen Holzschnitte vorzugsweise dem angewandten Theil der Chemie zugehörig.

Um das Nachschlagen zu erleichtern, ist neben einem Inhaltsverzeichniß auch ein ausführliches Register beigefügt, aus denen, wie ich hoffe, sich schon erkennen läßt, daß bei Abfassung dieses kurzen Lehrbuchs der reinen und angewandten Chemie, im Allgemeinen Reichhaltigkeit des Inhalts, Hervorhebung des Theoretischen, Berücksichtigung der technisch wichtigen Gegenstände und Vermeidung unnützer Specialitäten erstrebt ist.

Marburg im November 1863.

C. Bromeis.

Einleitung.

Allgemeine Chemie. Die Chemie ist der Theil der Naturwissenschaften, welcher sich mit den stofflichen Verhältnissen der Körper beschäftigt. Sie lehrt die Erscheinungen kennen, welche die Körper bei ihrer Verbindung oder Zerlegung, in so fern hierbei eine völlige Umwandlung der Substanz herbeigeführt wird, darbieten; sie erforscht die Gewichtsverhältnisse, nach denen diese Umwandlungen (chemische Prozesse) in der Materie vor sich gehen, und studirt die Eigenschaften der bei diesen Vorgängen resultirenden Körper.

Eintheilung der Chemie. Je nach der verschiedenen Aufgabe hat die Chemie zerlegend (analysirend), oder zusammensetzend (synthetisch), zu verfahren; es zerfällt hiernach die reine — theoretische oder philosophische — Chemie, welche ohne Rücksicht auf irgend eine Anwendung das gesammte chemische Wissen umfaßt, in einen analytischen und synthetischen Theil (analytische und synthetische Chemie). In der analytischen Chemie werden daher die Methoden, Apparate und Manipulationen betrachtet, mit Hülfe deren der analytische Zweck am einfachsten und genauesten erreicht wird; die synthetische Chemie lehrt dagegen die Bedingungen kennen, unter welchen die einzelnen Körper in Verbindungen übergeführt werden. Da die praktische Ausführung an die Anwendung von Apparaten, Instrumenten und an besondere Fertigkeiten geknüpft ist, so ist die Chemie nicht allein eine Wissenschaft, sondern auch eine Kunst.

Eine weitere Eintheilung der Chemie ist die in anorganische und organische Chemie, eine Gliederung, welche durch das Wesen der Wissenschaft nicht nothwendig begründet, vielmehr eine willkürliche ist, und allein durch den praktischen Werth, den dieselbe bei der Betrachtung des in neuester Zeit so rasch vermehrten chemischen Wissens darbietet, hervorgerufen wurde und zu allgemeiner Geltung kam. In dem anorganischen Theil werden die chemischen Vorgänge beleuchtet, welche zwischen den Stoffen der leblosen Natur, ohne Mitwirkung des Lebensprozesses, statt haben; die organische Chemie lehrt dagegen das chemische Verhalten, welches die unter Mitwirkung der Lebenskraft erzeugten organisirten Körper, oder die aus ihnen künstlich dargestellten Stoffe,

für sich oder in Verbindung mit unorganischen Körpern zeigen. Bei dem Unterricht und den Vorträgen über Chemie werden diese einzelnen Zweige der allgemeinen Chemie meist mit einander verbunden und häufig durch Versuche (Experimente) erläutert. Diese für den ersten Unterricht bequemste und zugleich tauglichste Form bildet die s. g. Experimentalchemie.

Die Chemie wird zur angewandten, technischen Chemie, chemischen Technologie, sobald sie die Darstellung und Verarbeitung der für das praktische Leben erforderlichen chemischen Produkte zum Endzweck hat. Nach der Richtung dieser Aufgabe verzweigt sich die technische Chemie in viele Unterabtheilungen; sie wird zur Pharmacie, wenn sie die Bereitung der Arzneistoffe lehrt, sie heißt Metallurgie, sobald sie die fabrikmäßige Gewinnung und Verarbeitung der Metalle zum Gegenstand hat u. s. w.

Bedeutung der Chemie. Ungeachtet die ältesten Völkerschaften im Besitze vieler chemischen Kenntnisse waren, so fehlte doch das geistige Band, welches das chemische Wissen des Alterthums zu einer Wissenschaft zusammenfaßte. Erst seit dem Ende des vorigen Jahrhunderts wurden für die Chemie die Entdeckungen von Cavendish, Priestley &c. die Grundlagen zu einer selbstständigen Wissenschaft.

Seit jener Zeit hat sie keinen Stillstand wieder erlitten, so daß sie durch zahllose Forschungen und Entdeckungen mit raschem Schritt eine Entwickelung erfahren, wie sich bis dahin keine andere Wissenschaft zu erfreuen hatte. Der segensreiche Einfluß auf alle Zweige der Naturwissenschaften, für welche die Chemie Hülfswissenschaft war, blieb nicht aus. Sie verlieh der empirischsten aller Wissenschaften, der Medicin, allmälig eine rationelle Basis und führte die Landwirthschaft auf wissenschaftliche Principien zurück. Was aber am wesentlichsten dazu beitrug, einer so jungen Wissenschaft eine so große Popularität zu verleihen, waren die zahllosen Verbesserungen, die durch sie in den Künsten und Gewerben herbeigeführt wurden. Fast jede neue Entdeckung der Chemie war irgend einer nützlichen Anwendung fähig, und so ist es denn gekommen, daß die Chemie, in Verbindung mit der Physik und Mathematik, heut zu Tage eine Macht bildet, die vor keiner Aufgabe zurückschreckt und kein unübersteigliches Hinderniß mehr kennt. Hierdurch ist sie gegenwärtig zum mächtigsten Hebel für Handel und Industrie geworden und hat nicht allein zur Bereicherung Einzelner, sondern zum Wohlstand und zur Cultur ganzer Länder wesentlich beigetragen.

Historische Uebersicht.

Die Ausbreitung des Menschengeschlechts über alle Länder der Erde, die fortschreitende Cultur desselben, die Verschiedenartigkeit des Bodens und seiner Produktionsfähigkeit, der Wechsel klimatischer Verhältnisse u. s. w. mußten nothwendig eine Verschiedenheit derjenigen Mittel und Wege bedingen, welche man wählte, die Bedürfnisse des Lebens zu beschaffen. Bald war es Zufall, bald Absicht, wodurch die Kenntnisse in der Herstellung des Nothwendigerachteten erweitert wurden, und in solchem, meist sehr rohen, empirischen Verfahren sind die Anfänge einer heute wohl erweiterten und fest begründeten Disciplin, der Chemie, zu erkennen.

Als Wissenschaft gehört die Chemie der neueren Zeit an, die Grundlagen zu derselben aber entziehen sich erst in der ältesten vorchristlichen Zeit unsern Nachforschungen.

Phönizien und Aegypten scheinen vorzugsweise diejenigen Länder gewesen zu sein, denen am frühesten eine Art von praktischer Chemie Eigenthum war, durch die sie sogar längere Zeit hindurch sich in gewisser Hinsicht über andere Nachbarvölker zu erheben im Stande waren, bis Krieg und Unterjochung die streng bewahrten Geheimnisse weit über ihre Grenzen hinaus verbreiteten.

Daß unsere Wissenschaft ihren Ursprung, oder doch ihre Hauptpflege bei den Aegyptern fand, dafür spricht, daß sie derselben den Namen ihres Landes beilegten; denn Plutarch berichtet, daß sie dieses wegen seines dunkeln Bodens Chemia genannt hätten. Es sind indessen auch noch andere Erklärungsversuche des Worts „Chemie" unternommen worden, sich stützend auf die griechischen Wörter χύμος, Saft, und χέω, schmelze.

Die wenigen auf uns von den Phöniziern und Aegyptern überkommenen Nachrichten lassen vermuthen, daß ihnen die Verarbeitung mancher Erze, deren sie bei der Ausführung ihrer großartigen Bauten bedurften, bekannt und geläufig war. Und wenn sie auch hierzu sich vorzugsweise der Legirungen bedienten, weil ihnen die Erzeugung der reinen Metalle im Großen zu mancherlei Schwierigkeiten dargeboten haben mag, so ist doch anzunehmen, daß sie Kupfer, Zinn, Blei, Eisen, Gold und Silber kannten; sie waren vertraut mit der Bereitung des gefärbten und ungefärbten Glases, der künstlichen Mauersteine, des erdenen Geschirrs, mit der Anwendung organischer Farbstoffe und der Conservation animalischer Produkte, mit der Anwendung natürlicher, wie künstlich bereiteter Heilmittel; sie kannten ferner die Soda und die Potasche, die Benutzung des gebrannten Kalks als bindenden und ätzenden Mittels, wahrscheinlich auch die Bereitung mancher Salze, die Darstellung der Seife und alkoholischer Getränke, ohne jedoch den Alkohol als solchen abgeschieden oder vermuthet zu haben.

Wäre die Art der Ueberlieferung des geistigen Besitzthums jener Völker eine der heutigen näher stehende gewesen, wären die schriftlichen Aufzeichnungen der Aegypter über Gold und Silber nicht vom Kaiser Diocletian den Flammen übergeben worden, wir würden die Ausdehnung ihrer Kenntnisse wahrscheinlich in hohem Maaße zu bewundern haben, wir würden in ihnen unsere Lehrer anerkennen müssen, ohne sie aber zugleich auch wirkliche Chemiker nennen zu dürfen; denn sie konnten bei ihrem, nur praktischen Erfolg abzielenden, empirischen Verfahren unmöglich demjenigen begegnen, dem heut zu Tage der Naturforscher überall entgegentritt, nämlich der Gesetzmäßigkeit in der Natur. Erwägt man noch, daß die Kenntnisse, welche jene Völkerschaften von der Umwandlung, der stofflichen Veränderung der Materie hatten, oft nur durch einzelne Volksklassen und Kasten hindurch sich forterbten, wie ihre Verbreitung mit dem Sinken der priesterlichen Gewalt und dem Ansehen des religiösen Cultus innig zusammenhing, bedenkt man, daß die späteren Besitzer der, diesen unterdrückten Völkerschaften entrissenen chemischen Geheimnisse dieselben weder erweiterten, noch sonst in wissenschaftlicher Absicht benutzten — so ist es noch leichter einzusehen, wie nur ganz allmälig die Ausbreitung derjenigen Kenntnisse und Erfahrungen stattfinden konnte, welche der heutigen wissenschaftlichen Chemie als Grundlage dienen mußten.

Bei den Griechen waren es Politik und die ästhetischen Wissenschaften, mit denen man sich vorzugsweise beschäftigte, wenn der Krieg nicht gerade alle Kräfte des Staats absorbirte; die Chemie verachteten sie. Zwar scheinen hier und da experimentelle Versuche unternommen zu sein, doch ist nur eine schätzenswerthe Aufzeichnung, die des Theophrastos von Lesbos (371 v. Chr.) auf uns gekommen; sonst findet man nur in den Werken griechischer Gelehrten die wichtigsten der zu ihren Zeiten bekannten chemischen Erfahrungen erwähnt, um dieselben zu ihren philosophischen Speculationen zu benutzen.

Die Kenntnisse der Römer in chemischen Arbeiten datiren erst von dem Fall Griechenlands. Die Ausdehnung ihrer Herrschaft nach allen Seiten hin verschaffte ihnen nothwendig die Bekanntschaft mit allem demjenigen, was bis dahin chemische Thätigkeit zu leisten im Stande gewesen war; und wenn auch durch sie eine Erweiterung der Thatsachen auf diesem Felde nicht statt hatte, so verstanden doch viele die Würdigung des Ueberlieferten und legten es wenigstens als wichtiges Material in ihren Schriften nieder. Hier müssen namentlich die sehr ausführlichen Berichte und Beschreibungen des für unsere Kenntnisse damaliger naturwissenschaftlicher Zustände wichtigsten Schriftstellers, Cajus Plinius' des Aeltern, erwähnt werden, der, ein Veronese von Geburt, bekanntlich bei einer Eruption des Vesuvs im Jahr 79 n. Chr. sein Leben einbüßte. Wir finden bei ihm, daß zu dem schon Bekannten noch hinzugekommen waren das Zink und das Quecksilber, sowie dessen Anwendung zur Vergoldung, die Umwandlung des weichen Eisens in Stahl, die Bereitung von Bleiglätte und Mennige, die Darstellung von Schwefelmetallen; man kannte den Zucker, die Stärke, einige animalische und vegetabilische Farbstoffe, die Er-

zeugung von Lackfarben, den Indigo, vielleicht schon die Gerberei und viele neue Arzneimittel.

Aus den nächstfolgenden Jahrhunderten ist uns wenig über die Fortschritte und den Gang, welchen die Chemie einschlug, überliefert worden. In der Mitte des 4. Jahrhunderts christlicher Rechnung dürfen wir das Ende eines Zeitabschnitts, einer ersten Periode setzen, in welcher den Bestrebungen in Beziehung auf Chemie keine allgemeine Absicht, kein leitender Gedanke zu Grunde liegt. Oft zwecklos, dann wieder aus rein materiellen Gründen angestellte Versuche lieferten das Material, welches zu der zeitweisen Erhebung der Aegypter, Phönizier und Israeliten kein unbedeutender Hebel war, welches als ein in den heidnischen Tempeln streng bewahrtes Geheimniß die Priester mit unantastbarer Macht bekleidete, welches endlich den ersten Versuchen naturphilosophischer Speculationen zum Widerhalte dienen mußte. In letzterer Hinsicht haben wir die Ansichten über das Wesen der Materie, welche dieser ersten Periode angehören, noch kurz nachzuholen.

Die Frage nach dem Wesen und dem Ursprung der Materie, wie des Universums war natürlich den nicht mehr ungebildeten Völkern des Alterthums eine sehr nahe liegende; vorzugsweise aber beschäftigte sie den, philosophischen Studien gern folgenden Geist der Griechen, die unter Andern in Anaximander (610 v. Chr.), Thales (600 v. Chr.), Anaximenes (550 v. Chr.) Heraklit (500 v. Chr.), Anaxagoras (450 v. Chr.) die angesehensten Vertreter der Lehren damaliger Zeiten hatten.

Am bedeutendsten indessen unter allen Ansichten war die des Aristoteles von Stagira (350 v. Chr) durch seine Lehre von den vier Elementen Feuer, Luft, Wasser und Erde, die er aber keineswegs als die Materie selbst d. h. als die die Naturkörper bedingenden Urstoffe, sondern als die Hauptzustände derselben im Allgemeinen, als den Zustand des Trockenen und Heißen, des Heißen und Nassen, des Nassen und Kalten, des Kalten und Trockenen angesehen wissen wollte, unter deren wechselndem Einfluß die Entstehung und Veränderung der Naturkörper erfolgen sollte.

Die aristotelische Lehre wußte sich hier und da unglaublicher Weise selbst bis in das 16. Jahrhundert hinein, also durch einen Zeitraum von beinahe 2000 Jahren hindurch, zu erhalten, freilich vielfach mißverstanden, aber selbst dann noch Nutzen stiftend, indem die Idee eines Elementarzustands der Materie zur Erforschung und Erkennung der wirklichen Elemente wesentlich beitrug, — ein Uebergang in der Richtung der Chemie, den wir in der nächsten Periode genauer zu verfolgen haben werden.

Die praktisch-wissenschaftlicher Thätigkeit abgewandte Geistesrichtung der Griechen und Römer, ihre hinsinkende Macht am Ende der vorchristlichen und zu Anfang unserer Zeitrechnung, der Andrang roher, von Osten herkommender Völkerschaaren — das sind die Hauptursachen, weßhalb die Fortschritte in der Chemie in diesen Zeiten theils nur unbedeutend sein, theils sich allen Nachforschungen gänzlich entziehen konnten. Gewiß ist, daß das Vaterland der

Chemie, Aegypten, sich in Alexandria eine Pflanzstätte hohen Wissens zu erhalten gewußt hatte, von der aus der Brennpunkt abendländischer Gelehrsamkeit, Byzanz, seine Befruchtung erhalten haben mag. In diesen Wohnsitzen vornehmlich mag die Chemie ihren neuen Wendepunkt gefunden haben, da von der Zeit an, wo ihre Entwickelung sich wieder verfolgen läßt, eine Art wissenschaftlicher Behandlung, eine Zusammenstellung der Thatsachen nach ihrem innern Zusammenhange zu finden ist.

Der Verfall auch dieser Asyle geistiger Thätigkeit schneidet uns den Faden der Geschichte der Chemie dann in diesen Ländern ab, und wiederum ist es die siegende Partei, wo wir ihn wieder aufzusuchen haben.

Die Araber, welche mit ihren siegreichen Waffen die Griechen unterjocht und ihre Macht über das nördliche Afrika, wie über Spanien ausgedehnt hatten, wurden besonders vom 8. Jahrhundert unserer Zeitrechnung an die Beförderer chemischer Kenntnisse. Von dieser Zeit an tritt ein ganz bestimmtes Streben in den chemischen Werkstätten auf, nämlich die „Kunst," Gold zu machen, ein Streben, das zwar schon in untergeordneterer Weise die in Aegypten lebenden Griechen und die Gelehrten der alexandrinischen Schule zu chemischer Thätigkeit angespornt haben mag, aber in seinen ersten Anfängen nicht zurück in der vorchristlichen Zeit gesucht werden darf.

Das Streben in dieser Periode, welche sich bis in das 17. Jahrhundert erstreckt, ja sogar sich bis hoch hinauf in das vorige Jahrhundert verfolgen läßt, geht aus der Ueberzeugung hervor, daß es ein Mittel gebe, welches die unedlen Metalle in edle (Gold und Silber) verwandeln, und zugleich als Panacee des Lebens die Gesundheit herstellend, erhaltend und stärkend, das Alter verjüngend und die Lebensdauer verlängernd wirken könne. Das Mittel, dem man solche Wirkung zuschrieb, hieß der Stein der Weisen, der, in Rücksicht auf seine metallverändernde Kraft, entweder das große Elixir war, auch die rothe Tinktur oder das große Magisterium genannt, welches aus Silber und den unedlen Metallen Gold erzeugen sollte, — oder das kleine Elixir, die weiße Tinktur, das kleine Magisterium hieß, das angeblich nur zur Darstellung von Silber verwendet werden konnte.

In diesem Glauben an eine zweifache Hauptwirkung des Steins der Weisen — denn was wäre sonst noch demselben zu bewirken unmöglich gewesen — liegt der Grund zu einer zweifachen Richtung chemischer Thätigkeit in dieser Periode, ein Umstand, der einen neueren geistreichen Geschichtschreiber der Chemie *) veranlaßt hat, ihre Zeitdauer in zwei deutlich gegen einander charakterisirte Abschnitte zu zerlegen, nämlich in das Zeitalter der Alchemie, von etwa 400 n. Chr. bis zu dem ersten Viertel des 16. Jahrhunderts, und in das Zeitalter der medizinischen Chemie, von da an bis zur Mitte des 17. Jahrhunderts.

---

*) H. Kopp, dessen Geschichte der Chemie, 4 Bde., Braunschweig 1843—1847, bei der Abfassung dieser kurzen Uebersicht vorzugsweise benützt wurde.

Das Wort „Alchemie" ist wahrscheinlich arabischen Ursprungs, entstanden aus der Verbindung des schon im 5. Jahrhundert gebräuchlichen Worts „Chemie" mit dem arabischen Artikel „Al," und scheint der spätere allgemeine Name für die chemische Kunst gewesen zu sein.

Von dem 8. bis zum 12. Jahrhundert finden wir die Araber als die thätigsten Bearbeiter der Chemie. Ihr ganzes Streben ist zunächst darauf gerichtet, das Materiale und den Weg zu erforschen, welche zur Herstellung der allbeglückenden Panacee führen sollten, und schon in dem Vorhergehenden ist angedeutet worden, daß man die Erfüllung dieses Strebens an die richtige Erkenntniß der Metalle geknüpft glaubte, die als zusammengesetzte Körper, aus Schwefel und Quecksilber in veränderlichem Verhältniß, oder auch noch im Verein mit Arsenik bestehend, betrachtet wurden. Man darf indessen nicht annehmen, daß diese drei Körper als die richtigen Mittel angesehen wurden, sondern sie mögen, obwohl man Schwefel, Quecksilber und Arsenik wirklich kannte, in der dunkeln alchemistischen Sprache nur als Repräsentanten des Glänzenden, Edlen, Liquiden, und des Flüchtigen, Brenn- und Zerstörbaren gegolten haben. In der Erkenntniß der richtigen Entfernung des Ueberflüssigen des einen dieser Bestandtheile, oder umgekehrt des richtigen Hinzufügens des Fehlenden von einem derselben lag das ganze, große, erstrebte Geheimniß des Lebens.

Diese Grundsätze sind das Wesentlichste der Lehre Geber's, des vorzüglichsten, im 8. Jahrhundert unter den Arabern aufgetretenen Lehrers und Schriftstellers, dessen eigentlicher Name Dschafar gewesen sein soll. Seine Schriften — die ersten zusammenhängenden Lehren der Chemie umfassend, die uns erhalten worden sind — zeichnen sich durch Reichthum des Inhalts, gute Kenntnisse und Präzision des Ausdrucks aus; daher ihre schnelle Verbreitung und Unterstützung der Lehren, welche von den arabischen, vorzugsweise in Spanien gegründeten Schulen sich über fast ganz Europa schnell verbreiteten, wo sich schon im 9. und 10. Jahrhundert die Anfänge der Alchemie in Italien, Frankreich, Deutschland und England auffinden lassen, bis sie durch die Kreuzzüge im 13. Jahrhundert allgemeines Eigenthum des Abendlands wurden.

Natürlich haben wir die nächsten und bedeutenderen Nachfolger Geber's unter den Arabern zu suchen, da die Schriften desselben alle in der Sprache seines Landes abgefaßt waren. Die Kenntniß der Bereitung von Arzneien, der heilkräftigen Wirkung vieler Pflanzensäfte war von jeher diesem Volke vor anderen eigen; daher ist es erklärlich, daß die Chemie dort fast nur von Aerzten getrieben wurde. Zu nennen sind (mit ihren gebräuchlicheren latinisirten Namen): Rahzes, Arzt in Bagdad († 932), Avicenna (Persien † 1036), Averrhoës (Cordova um 1100) und Albukasis (Cordova, † 1122).

Obwohl bis ins 13. Jahrhundert die alchemistischen Bestrebungen unter den Arabern fortdauern, so sind dieselben doch gegen die durch die Kreuzfahrer in Europa von dieser Zeit an begonnenen chemischen Unternehmungen unbe-

deutend. Wir haben nunmehr auf diesem uns bekannteren Boden dem Entwickelungsgange unserer Wissenschaft zu folgen, der noch fast 5 Jahrhunderte vorbehalten bleiben mußten, um durch die von Leichtgläubigkeit, Verirrung, Habsucht, Betrügerei, so wie jedem nur denkbaren unmoralischen Streben gelegten Fesseln zu endlicher wissenschaftlicher Höhe hervorzubrechen.

Schon vor den Kreuzzügen waren die Lehren der Alchemie durch die von den Arabern gegründeten spanischen Akademien, die von den Europäern eifrig besucht wurden, namentlich nach Deutschland, Frankreich und England gedrungen, und wir finden in diesen Ländern im 12. und zu Anfang des 13. Jahrhunderts eine nicht unbedeutende alchemistische Thätigkeit entwickelt. Deutschland hatte in Albertus Magnus (sein eigentlicher Name ist Albert von Bollstädt, geb. 1193 in Schwaben, später Bischof von Regensburg, † 1280 als Dominikanermönch zu Köln) seinen ersten nennenswerthen Lehrer der Naturwissenschaften. Von gründlicher Gelehrsamkeit erfüllt, hegte er doch den festen Glauben an die Möglichkeit der Metallveredlung und forschte diesem Probleme auf experimentellem Wege nach, der ihn zu mancherlei Erfahrungen führte, die seine Schriften aufgezeichnet enthalten.

England ist in seinem alchemistischen Streben jener Zeit durch Roger Baco (geb. 1214), einen in Physik, Mechanik, Astronomie, Chemie und Sprachenkunde hochgebildeten Mann, repräsentirt, der alchemistisch-praktischen Studien besonders ergeben gewesen zu sein scheint. Frankreich besaß in Arnold de Villa Nova (1235—1312) seinen ersten hervorragenderen Vertreter naturwissenschaftlicher Bildung, der sein durch die Verfolgungen der spanischen und französischen Kirche beunruhigtes Leben neben den in seiner Eigenschaft als Arzt ausgeführten medicinisch-chemischen Untersuchungen vorzugsweise dem Streben zur Erlangung des Steins der Weisen gewidmet hatte. Raymund Lullius (geb. 1235 auf Majorka), ein Spanier von Geburt, in Frankreich zum Geistlichen gebildet, fast ganz Europa durchwandernd, um die Theilnahme zu einem Kreuzzuge gegen die Mauren in Afrika zu erwecken, Griechenland, Palästina und Cypern durchstreifend, belehrt auf seinen Reisen durch die Kenntnisse Roger Baco's, Arnold de Villa Nova's u. A., tritt uns gegen Ende des 13. Jahrhunderts als eine für den damaligen Entwickelungsgang unserer Wissenschaft bedeutende Erscheinung entgegen. Die Angaben über seine Arbeiten im Laboratorium lassen einen hohen Grad von Erfahrung, so wie eine glückliche und gewandte Art zu operiren erkennen. Wie bei seinen Vorgängern und seinen Zeitgenossen, so war auch ganz besonders bei ihm seine schriftstellerische Thätigkeit für die Richtung der Chemie von wesentlichem Einfluß; doch gelingt es ihm nicht, sich von der Unklarheit und dem mystischen Dunkel frei zu machen, in welches die Alchemisten ihre Arbeiten und Schriften einzuhüllen versuchten, sondern er übertrifft sogar alle darin. Durch ihn lebte der Glaube an die arzneiliche Kraft des Steins der Weisen fort; für die künstliche Erzeugung der edlen Mineralien gibt er die speziellsten Vorschriften; aber auch nach ihm ist ohne from-

men Sinn, ohne Glauben kein Erfolg des Erstrebten möglich! Er fand auf seiner zweiten Bekehrungsreise nach Afrika, von Tunesen gesteinigt, als Märtyrer seinen Tod.

Der Einfluß der Werke Lullius' hat leider die meisten nachfolgenden Alchemisten, denen er als größtes Vorbild wissenschaftlicher und alchemistischer Gelehrsamkeit galt, vollständig beherrscht; diese thaten kaum etwas mehr für die Chemie, als daß sie das bis dahin Erworbene durch vielschreiberische Thätigkeit dem Untergange entzogen. Der Erwähnung werth erscheinen aus dem 14. Jahrhundert allenfalls Nicolaus Flamel in Frankreich und die beiden Hollandus, Vater und Sohn, in Holland. Dem 15. Jahrhundert gehören an Bernhard von Trevigo in Italien, George Ripley in England und als ein Mann von wieder größerer Bedeutung Basilius Valentinus, Mönch in Erfurt, um 1450, der, ausgerüstet mit guten wissenschaftlichen Kenntnissen, mehrere wichtige Körper, wie z. B. die Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure, viele Antimonpräparate zu medizinischen Zwecken darstellen lehrte und zuerst die Natur des Zinks und Wismuths erkannte. Glückliche Operationsmethode und gute, gewandte Beobachtungsgabe wurden durch einen Aufwand von Bombast und Phrasenreichthum, in denen er Raymund Lullius weit überholte, für seine Nachfolger fast werthlos.

In der nun kommenden Zeit strebt die Chemie in ihrer Anwendung auf die Medizin sich allmälig eine neue Stellung zu erringen, immer aber noch hier und da genöthigt, alchemistischen Zwecken, die sich selbst bis in das 18. Jahrhundert nicht verlieren, behülflich zu sein. Zwar findet sich diese medizinische Richtung in dem vorigen Zeitraum der eigentlichen Alchemie, namentlich bei den Arabern und deren Schule schon angebahnt, und ist ein scharfer Uebergang nicht nachweisbar, doch läßt sich der Beginn dieser neuen Periode, die bis gegen die Mitte oder das Ende des 17. Jahrhunderts hinaufreicht, mit dem Auftreten einer Persönlichkeit bezeichnen, die als von besonderer Bedeutung betrachtet werden muß. Diese ist Theophrastus Paracelsus Bombastus von Hohenheim (geb. 1493 Schweiz — † 1541 Straßburg). Derselbe hatte, nachdem er in den Grundlehren der Astronomie, Chemie und Medizin von seinem Vater unterrichtet worden war, schon in sehr früher Zeit Deutschland und fast alle Nachbarländer durchreist, bekümmert zwar nie um ein gründliches Studium dessen, was der häufige Verkehr mit den Gelehrten seiner Zeit ihm mitgetheilt haben mußte, dennoch zur rechten Zeit oft fähig, die vortheilhafteste Anwendung von seinen Erfahrungen zu machen. Kühn in der Benutzung bis dahin nie gebrauchter, künstlich bereiteter Arzneien, vielfach glücklich in der Behandlung schwieriger Krankheitsfälle, war es ganz natürlich, daß er bei seinen Zeitgenossen und Nachfolgern in höchstem Ansehen stand. Seine chemischen Kenntnisse waren nicht unbedeutend und sein Einfluß auf Aerzte und Apotheker darf nicht gering angeschlagen werden.

Paracelsus vermuthete, daß alle arzneilichen Mittel einen Stoff enthielten,

der, wenn er von den übrigen, verunreinigenden Substanzen abgeschieden wäre, als das allein wirkende, heilende Prinzip anzunehmen, als eine Universalarznei zu betrachten sei, welche das Leben zu kräftigen und zu verlängern vermöge. Diese Materie nannte er die Quintessenz, quinta essentia, das fünfte Element (zu den vier übrigen des Aristoteles), welches seiner Meinung nach überall vorhanden sein mußte und daher eifrig von ihm aufgesucht wurde. Aus dieser Sehnsucht, die quinta essentia darzustellen, gehen viele gute Versuche hervor, die in den theils von ihm selbst, theils von seinen Schülern verfaßten Schriften niedergelegt sind. Wir begegnen darin den Namen: Salz, Merkur und Schwefel als Bezeichnungsweisen für den Zustand, die Mischung, die Qualität im Allgemeinen, wie wir dasselbe auch schon sehr früh gefunden haben.

Unter den Zeitgenossen und nächsten Nachfolgern des Paracelsus sind hervorzuheben: Georg Agricola (1494—1555 Sachsen), der sich durch gediegene Kenntnisse und die Herausgabe mancher gut geschriebenen Werke (z. B. einer Metallurgie) auszeichnete und sich von dem nach Paracelsus, zwischen den Schülern und Anhängern desselben und dessen Gegnern, sich entwickelnden Streite ganz fern hielt; sodann Bernhard Thurneisser (geb. 1530 zu Basel, † 1596 zu Köln); Croll († 1609); Mynsicht (um 1630). In Frankreich waren Quercetanus (du Chesne, 1521—1609 und Turquet (1573—1655) Anhänger der medizinisch-chemischen Schule, welche, gegenüber den Anhängern der arabischen Schule, die Vorzüge und Irrlehren ihres Vorgängers in blinder Befangenheit fortpflanzten. Von diesem letzten Vorwurfe frei ist Libavius (Libau, um 1600) aus Halle, der, gegen den Unsinn und die dunkle alchemistische Ausdrucksweise seiner Zeitgenossen ankämpfend, sich besonderes Verdienst durch seine 1595 erschienene Alchymia, ein mit guter Ordnung und Klarheit Alles, was bis dahin die Chemie geleistet hatte, umfassendes Werk, erwarb. Dennoch war Libavius ein Anhänger der Lehre von der Metallverwandlung. Ihm in Ansichten und Thätigkeit sehr nahe stehend war am Anfange des 17. Jahrhunderts Angelus Sala, weit höher stehend aber van Helmont (geb. zu Brüssel 1577, † 1644), der, fast noch größerer Enthusiast, als Paracelsus, die Lehren dieses mit aller Energie verfocht und trotz seiner geistigen Ueberlegenheit über denselben, dennoch überzeugt bleibt von der Möglichkeit der Metallverwandlung und der Existenz eines Universallösungsmittels, des Alkahests, das schon von Paracelsus erwähnt wird. Er betrachtet das Wasser als denjenigen Urstoff, aus welchem die unorganischen, wie die organischen festen und liquiden Gebilde entstanden seien, unterschied zwischen atmosphärischer Luft, Dämpfen und Gasen (wie ihm z. B. die Kohlensäure bekannt war), erkannte die Verringerung des Luftvolumens, wenn Körper darin verbrennen, und machte namentlich das Studium des chemischen Verhaltens der Flüssigkeiten im thierischen Körper vom medizinisch-wissenschaftlichen Gesichtspunkte aus zum Gegenstande seiner erfolgreichen Thätigkeit.

Johann Rudolph Glauber (geb. 1604 in Franken, † 1668 zu

Amsterdam) war, obwohl Anhänger der Alchemie und von dem festen Glauben an die Wirksamkeit des flüssigen, trinkbaren Golds und des Alkahests befangen, für die Wissenschaft von Wichtigkeit durch seine Bekanntschaft mit einer größeren Zahl von Salzen (sein sogen. Glaubersalz ist schwefelsaures Natron), die er analytisch, wie synthetisch zu behandeln wußte, durch seine Ansicht von einer Art von Verwandtschaft (Liebe) unter den sich verbindenden Körpern, ferner durch seine technologischen Kenntnisse, die er zum Frommen seines deutschen Vaterlands in seinem Werke: Deutschlands Wohlfahrt, niederlegte, in welchem er, wie überhaupt, durch Deutlichkeit und gründliche Einsicht ausgezeichnet ist. Ihm schließen sich in Richtung und Zweck an: Thomas Bartholinus aus Kopenhagen († 1680) und Hermann Conring, ein Ostfriese († 1681), während de la Boë Sylvius (geb. zu Hanau 1614, † zu Leyden 1672), entgegen den Bestrebungen seiner nächsten Vorgänger und Zeitgenossen, die Chemie nicht als den alleinigen Hebel der Medizin zu betrachten, dieselbe noch einmal auf ihren durch Paracelsus angegebenen Standpunkt zu bringen bemüht war.

Unterbrechen wir hier für einen Augenblick den Faden unserer Geschichte und sehen wir zu, welche Wirkungen die Bestrebungen der Alchemie, die sich ja, wie erwähnt, durch die ganze eben abgeschlossene Periode und selbst weiter in die Nähe unserer Zeit hinauf erstreckt, gehabt haben, so erkennen wir, daß sie neben den maaßlosen Täuschungen, die absichtlich oder unabsichtlich von ihren Bekennern über das ganze christliche Europa verbreitet wurden, doch eine große Summe von wichtigen Entdeckungen und ein nicht zu verachtendes Material lieferten, welches einer spätern wissenschaftlichen Behandlung der Chemie zum wesentlichen Vortheil gereichte. Dennoch muß man die lange Dauer eines Zeitraums beklagen, in welchem der wirkliche Nutzen, das eigentlich Leistungsfähige der Chemie fast ganz allgemein und so vollständig verkannt wurde. Nicht allein daß die Alchemie auf Kosten Leichtgläubiger in den Höhlen arger Betrüger in den geheimnißvollen Lehren fahrender Abenteurer fortlebte, auch in den Studirzimmern der Geistlichkeit, der Aerzte, der Astronomen und anderer Gelehrten setzte sie sich fest, und sogar die Throne mancher Fürsten erwarteten ihr Heil von den Lehren der Alchemie, indem diese entweder selbst es nicht verschmähten, in ihren Laboratorien selbstthätig nach dem Stein der Weisen zu suchen, wie z. B. Kurfürst August I. von Sachsen und seine Gemahlin Anna thaten, oder, wie der deutsche Kaiser Rudolph II., alchemistische Schulen stifteten, oder doch wenigstens an ihren Höfen sich mit Alchemisten umgaben, die alle die Aufgabe hatten, die Kassen des Hof- und Staatshaushalts durch ihre Kunst zu füllen. Nicht alle Adepten (so war der Name dieser Goldverständigen) hatten in ihrer oft unfreiwilligen Thätigkeit das Glück, so, wie der von König August II. in Dresden gefangen gehaltene Böttcher, an der Stelle des Goldes eine doch Gold werthe Entdeckung zu machen — Böttcher stellte bekanntlich zuerst das Porzellan dar — vielmehr mußten viele ihren gespielten Betrug mit dem Leben büßen, oder doch wenigstens beständige Verfolgungen

erfahren. Dessenungeachtet minderte sich ihre Zahl doch nicht, und mit Gold aus der Tasche der Betrogenen beladen, zogen auch viele Alchemisten, ihr Glück von neuem versuchend, von Land zu Land.

Das Ende der medizinisch-chemischen Richtung ist der Anfang der wissenschaftlichen Chemie, denjenigen Zeitraum umfassend, welcher sich von der Mitte des 17. Jahrhunderts bis auf unsere Zeit erstreckt, und besonders gepflegt ward durch die nach und nach an verschiedenen Sitzen der Intelligenz emporblühenden und meist unter dem Schutze der Fürsten stehenden wissenschaftlichen Akademien. Anfangs dieser Periode sind keine bedeutenden Fortschritte der Chemie wahrzunehmen; doch sieht man sie bald in eine Bahn einlenken, in welcher sie bis zum Ende des 18. Jahrhunderts sich eine ganz bestimmte Richtung zu sichern wußte, so daß auch dieser Zeitraum der neuern Chemie die weitere Eintheilung in zwei Zeitabschnitte gestattet, von denen der erstere innerhalb der eben angedeuteten Grenzen liegt, der zweite sich vom Ende des 18. Jahrhunderts, oder besser von dem Auftreten Lavoisier's und der Entdeckung des Sauerstoffs an bis auf unsere Tage erstreckt.

In diesem ersteren, von circa 1650 an gerechneten Zeitabschnitt, in welchem Alchemie und medizinische Chemie im Ganzen nur noch als sporadische Erscheinungen zu betrachten sind, tritt die Chemie endlich als eine unabhängige Wissenschaft hervor, der es Aufgabe ist, Einzelerfahrungen vorhergehender Perioden zu sammeln, zu ordnen und zu prüfen, überall die Qualität der Materie zu erforschen, Körper zu zerlegen und zu verbinden, aus allen diesen Prozessen die Natur anderer Substanzen zu erschließen, die Einwirkung bestimmter Mittel auf alle bekannten Stoffe zu studiren, und endlich mit Hülfe aller solcher durch die Empirie gewonnenen Erfahrungen ein theoretisches Gebäude aufzuführen. Und mit diesem letzten Streben trat die Chemie in die Reihe anderer wissenschaftlicher Disciplinen ein, eine Stellung, die eine gesicherte wurde, als die erste umfassende Theorie, die Theorie Stahls, d. h. die Lehre vom Phlogiston in ihr aufkam.

Diese Lehre vorbereitend, finden wir am Anfange dieser Periode einen Mann, der von rein wissenschaftlichem Streben geleitet, der Chemie die außerordentlichsten Dienste leistete. Es ist dieser Robert Boyle (geb. 1627, † 1691), ein Gegner der Alchemisten wie Paracelsianer, welcher die 4 aristotelischen Elemente und die, Urzustände der Materie bezeichnenden, Merkur, Schwefel und Salz, verwarf, und, zwar wohlbekannt mit der Thatsache, daß ein in der Luft verbrennendes Metall nach diesem Vorgang schwerer ist und diese zugleich eine Verminderung ihres Volums erfährt, doch dem richtigen Verständniß des Verbrennungsprozesses nicht näher kam. In seinen theoretischen Ansichten ist Boyle weit vorgeschritten; er ist Gründer der analytischen Chemie und genauer vertraut mit den Eigenschaften der wichtigsten Stoffe, als alle seine Vorgänger.

Von minderer Bedeutung war in Deutschland Kunkel (geb. 1630 zu Rendsburg), Alchemist mehrerer Fürsten und besonders nennenswerth durch sein

gutes Verfahren zur Darstellung des Phosphors, welcher von Brand in Hamburg entdeckt war, und andere technologische Leistungen. Weit überstrahlt ihn sein Zeitgenosse Becher (geb 1635 zu Speyer, † 1682 in England), der, zwar noch Anhänger der Lehre von der Metallverwandlung, doch besonders wichtig ist durch die Verbreitung seiner Ansichten von den unorganischen Stoffen, die er eintheilt in die verglasbare, die brennbare und die merkurialische Erde, Bezeichnungen für schmelzbare, verbrennliche und flüchtige Körper, aus denen nach verschiedener Mischung alle unorganischen Körper zusammengesetzt sein sollten. Seine Verbrennungstheorie — er glaubte, daß bei der Verbrennung die flüchtige Erde entweiche — werden wir bald als eine sehr folgenreiche zu betrachten haben.

Von zum Theil nicht minderer Bedeutung, als die Vorerwähnten, ist in Frankreich Nicolas Le Fèvre (um 1670), der sich durch sein mit Klarheit verfaßtes Lehrbuch der Chemie große Verdienste um die Wissenschaft erwarb und durch die Annahme seiner 5 Urstoffe: Phlegma (Wasser), Schwefel (Oel), Geist (Merkur), Salz und Erde, denen er dann noch einen esprit universel hinzufügte (wir erkennen hierin Aristotelisches und Paracelsisches), von einigem Einfluß war. Dann sind zu nennen Glaser († 1678), Homberg († 1715) und Lémery (1645—1715), welcher letztere namentlich als Lehrer und durch ein sehr gut geschriebenes Lehrbuch der Chemie die wesentlichsten Dienste leistete.

Kehren wir zurück nach Deutschland, um den Mann kennen zu lernen, der als der bedeutendste dieser ganzen Periode, als der Begründer einer ersten umfassenden und lange gepflegten Theorie vorzüglicher Erwähnung verdient zu Georg Ernst Stahl (geb. zu Ansbach 1660, † 1734 zu Berlin), Lehrer der Medizin zu Jena und Halle, Arzt des Herzogs Ernst von Sachsen-Weimar und zuletzt des Königs von Preußen.

Die Frage nach den Elementen und nach dem eigentlichen Vorgang des wichtigsten aller bisher gekannten Agentien, der von Lichterscheinung begleiteten Verbrennung, war leitender Gedanke in den meisten Untersuchungen der bisherigen Chemiker gewesen. Auch Stahl unterzog denselben Gegenstand seiner Thätigkeit, dabei sehr unterstützt, wie er selbst sagt, durch die unvergleichlichen Schriften Becher's, dessen Elemente er auch annahm, wendete aber vorzugsweise dem Studium der brennbaren Erde, die nach Becher in den Metallen enthalten sein sollte, seine Aufmerksamkeit zu. Er gewann aus seinen Betrachtungen die Ueberzeugung, daß es nur ein Element gebe, welches die Ursache der Verbrennung sei, daß dieses Element den unverbrennbaren Körpern fehle und daß, wenn ein Körper brenne, dieses um so energischer geschehe, je mehr von diesem bei dem Verbrennungsakte sich in Freiheit setzenden Elemente beigemischt sei. Dieser Bestandtheil ist das berühmte Phlogiston Stahls, welches beim Verbrennen entweicht. Nach ihm ist regulinisches Metall eine Verbindung von Metall mit Phlogiston, und wenn ein nach unseren heutigen Begriffen leicht reduzirbares Metalloxyd und glühende Kohle zusammen kommen, so sollte nach Stahl das mit der Kohle verbundene Phlogiston diese bei der Verbrennung verlassen,

um, sich an das Metalloxyd (in unserem Sinne) wendend, dieses in Metall zu verwandeln, d. h. also in einen Körper, der nunmehr Phlogiston in sich trage und dasselbe bei der Verbrennung wieder abgebe, dephlogistisirt werde.

Nach dieser Ansicht hätte ein Körper nach der Verbrennung weniger wiegen müssen, als vorher, er wiegt aber stets mehr, und obwohl dieser wichtige Umstand Stahl nicht unbekannt war, so erschien er ihm doch der besondern Beachtung nicht wichtig genug. Merkwürdige Verschlossenheit des Geistes gegen eine so klar angedeutete Thatsache, die erst 100 Jahre später nach Entdeckung des Sauerstoffs durch Lavoisier ihre Erklärung finden sollte!

Anderweitige theoretische Calcüle, Erweiterung der schon von ihm aufgestellten chemischen Verwandtschaftsreihen, gute Beobachtungen und Vorschriften, die in seinen nachgelassenen Werken enthalten sind, erhöhten das Verdienst Stahls noch mehr.

Obwohl basirt auf einem falschen Verständniß der Thatsachen, hatte die Phlogistontheorie durch ihre Consequenz, mit der sie alle Vorgänge ungezwungen erklärte, vielfache Vorzüge für sich. Man muß mit der ganzen hier einschlagenden Literatur der damaligen Zeit vertraut sein, um das Aufsehen und den Anklang bemessen zu kennen, welche Stahl's Theorie mit einem Mal hervorrief. Die Annahme einfacher, nicht weiter zerlegbarer Elemente, die Erklärung der Alles verändernden Verbrennungserscheinung, die Vernichtung der durch ein paar Jahrtausende hindurch aufrecht erhaltenen Lehren des Aristoteles, wie der auf keine Thatsachen gegründeten Lehren der Scholastiker und medizinischen Chemiker — wahrlich ein großer außerordentlicher Schritt auf dem Gebiete unserer Wissenschaft!

Nach dem Durchbruch einer so allgemeinen Beifall findenden Theorie erscheint es unnöthig, derjenigen Chemiker ausführlicher zu gedenken, welche, den Ansichten Stahls huldigend, den eigentlichen Fortschritt der wissenschaftlichen Chemie wenig förderten, wenn ihrer auch Manche durch Schrift, Lehre und praktische Thätigkeit Erfolgreiches wirkten. Hierher gehören in Deutschland Hoffmann in Halle, Neumann, Eller, Pott und Marggraf in Berlin, letzterer ein glücklicher Beförderer der Analyse auf nassem Wege.

In Frankreich beeilten sich die Zeitgenossen Stahl's nicht sonderlich, das neue System anzunehmen, wie der ältere und der jüngere Geoffroy, Hallot u. A., während er aber auch dort blinde Anhänger findet, z. B. in Macquer und Guyton de Morveau. Holland war in dieser Zeit durch Herman Boerhave († 1738), berühmt durch seine Elementa chemiae, gut vertreten; in England war durch das Auftreten Newton's die Chemie auf einige Zeit in den Hintergrund gedrängt, und erst um die Mitte des 18. Jahrhunderts treffen wir wieder die Chemie in würdiger Behandlung dort an; dann aber beginnt sie auch daselbst einen so bedeutenden Aufschwung zu nehmen, daß wir die Hauptstöße gegen das Phlogiston von England herkommen sehen, wenn gleich die englischen Chemiker selbst sich nicht von der Verkehrtheit der Stahl'schen Theorie so leicht überzeugen konnten.

Die zweite Hälfte des 18. Jahrhunderts hat in Black, Cavendish, Priestley, Bergmann, Scheele und Lavoisier die Hauptrepräsentanten der wissenschaftlichen Chemie. Die ersten drei, Engländer, bleiben der Lehre Stahl's zugethan, ebenso die Schweden Bergmann und Scheele; Lavoisier stürzt die phlogistische Theorie.

Black (1728—1799) erkennt die Eigenschaften der ätzenden Alkalien und entdeckt die latente Wärme; Cavendish (1731 geb.) lehrt die Unterscheidung gasförmiger Stoffe und wird Schöpfer der pneumatischen Chemie, ein Feld, auf das ihm Priestley (1733—1804) mit noch weit größerem Glücke folgte. Dieser untersuchte das Gas der Kohlensäure, der schwefligen Säure, der Salzsäure, das Ammoniak, das Stickoxydul-, Stickoxyd- und Kohlenoxydgas und stellte 1774 das Sauerstoffgas mittelst Erhitzen des Quecksilberoxyds dar, ohne aber seine Haupteigenschaft, sich mit andern Körpern unter Licht und Wärmeentwickelung verbinden zu können, wahrzunehmen.

Das Leben und die Thätigkeit der beiden andern Männer, Bergmann's und Scheele's, auch nur flüchtig zu skizziren, würde mehr Raum, als hier zugemessen, in Anspruch nehmen. Sie haben der Chemie die außerordentlichsten Dienste geleistet. Bergmann (geb. 1735 zu Katharinaberg, † 1784 zu Upsala) erwarb sich um die analytische Chemie in qualitativer, wie quantitativer Beziehung, um die Anwenduug des Löthrohrs, um die Entwickelung der Mineral- und Krystallchemie Verdienste, welche nicht hoch genug gewürdigt werden können. Frühzeitig mathematischen Studien ergeben, scharfer Denker, gewandt in seinen Schlußfolgerungen, wobei er sich streng an eigene oder Anderer Beobachtung anlehnte, ragte er über fast alle Chemiker der vergangenen Zeit hervor. Wer in die Grundsätze der Chemie eingeweiht ist, kennt die Tragweite seiner Lehre über die Anziehung (Verwandtschaft), die er als eine besondere Kraft hinstellte und die noch jetzt so angesehen wird. — Wichtiger noch für die Chemie, als Bergmann, und durch diesen im Anfange seiner wissenschaftlichen Laufbahn kräftig unterstützt, war die rastlose, großartige, folgenreiche Thätigkeit des bescheidenen, oft vom Mißgeschick verfolgten Karl Wilhelm Scheele (geb. zu Stralsund 1742, † 1786 zu Köping). Von seinen Arbeiten mögen nur die wichtigsten erwähnt werden; denn überall her, wo er nur zu schaffen unternahm, zog er neue Entdeckungen und Thatsachen ans Licht. So führte ihn seine Bearbeitung des Braunsteins zur Entdeckung nicht nur des Mangans, sondern nebenbei auch zu der des Chlors, der Baryterde und ihrer sichersten Nachweisung mittelst Schwefelsäure, und endlich auch des Sauerstoffs, welchen letztern er ebenso durch Zerlegung des rothen Quecksilberoxyds, des Silberoxyds, des Salpeters und der Salpetersäure in der Hitze zu gewinnen verstand, eine Entdeckung, in deren Veröffentlichung ihm Priestley zwar zuvorkam, deren Priorität aber dieser mit Scheele theilen mußte. Die Zerlegung des Flußspaths, die Darstellung der Arsensäure, die Auffindung des Molybdäns und Wolframs in ihren Säuren, die Entdeckung vieler organischer Säuren, der

Blausäure namentlich, mancher Aetherarten, des Glycerins, sind Früchte von Scheele's Thätigkeit gewesen.

Man kann die ganze Bedeutung der Phlogistontheorie darnach bemessen, wenn man bedenkt, daß Bergmann mit den Quantitätsverhätnissen in den chemischen Verbindungen und Zersetzungen genau bekannt war, daß Scheele wohl wußte, daß bei jedem Verbrennungsprozeß Sauerstoff in das Verbrennungsprodukt mit eingeht, und daß ihnen demungeachtet die Unrichtigkeit des Stahl'schen Systems nicht offenbar wurde. In der That, man wäre geneigt, namentlich Scheele's Verdienste hierdurch als geschmälert anzusehen, wenn uns nicht die Güte seiner zahlreichen übrigen Leistungen, der wohlthätige Einfluß auf die ganze wissenschaftliche Richtung seiner Zeit wieder mit ihm aussöhnten, aussöhnten dafür, daß er die richtige Erkenntniß von dem Wesen der Verbrennung einem andern seiner Zeitgenossen überließ.

Antoine Laurent Lavoisier (geb. 1743 zu Paris) ist dieser große Mann, dem es vorbehalten war, die Theorie des Phlogiston auf immer zu stürzen und der Chemie die Grundlage ihrer heutigen wissenschaftlichen Gestaltung zu geben. Begabt mit einem scharfen Verstand, gleichbewandert in den Lehren der Mathematik, Astronomie, Botanik, Chemie, Mineralogie und Geologie, aber auch umgeben von den glücklichsten äußern Lebensverhältnissen, genoß Lavoisier den Vorzug vor vielen Andern, seinen Ideen leicht Form und Ausdruck geben zu können. Im Besitze einer kostbaren empfindlichen Wage hatte er mit Hülfe dieser gefunden, daß bei der Calcination der Metalle stets eine Gewichtsvermehrung statt habe, die wieder abnehme durch Glühen desselben mit Kohle im abgeschlossenen Raum. Die Erkenntniß, daß diese Gewichtszunahme, welche er auch beim Schwefel und Phosphor nachwies, von der Fixation eines Luftbestandtheils, der sich bei der Reduction wieder vollständig gewinnen lasse, herrühre, wußte ein Genie, wie das Lavoisier's, von nun an zu einer Reihe untereinander zusammenhängender Arbeiten zu benutzen, welche darauf berechnet waren, die phlogistische Theorie in das Mark zu erschüttern. Denn als ihm durch Priestley die Eigenschaften des Sauerstoffs bekannt geworden waren, war ihm damit auch zugleich die Natur jenes Luftbestandtheils erschlossen. Die Verbrennung, Calcination, ist der Act der Verbindung der Körper mit dem Sauerstoff der Luft; der Sauerstoff ist in den sauern Verbindungen, welche hierbei entstehen können, das säuernde Prinzip (daher der Name oxygène), er spielt die wichtigste Rolle im Respirationsprozeß, mit ihm müssen sich die Metalle zuvor vereinigt haben, ehe sie durch Zutritt von Säuren Salze zu erzeugen im Stande sind; der Sauerstoff ist das Primum bei den meisten chemischen Verbindungen.

Es war Stahl's Verdienst gewesen, durch sein System die Chemie zur wirklichen Wissenschaft erhoben zu haben, aber ob es auch unendlich nützlich war, sein System war falsch. Indem seine Anhänger zu dessen Befestigung thätig waren, indem sie die Kenntnisse nach den verschiedensten Richtungen erweiterten, indem sie allmälig für zusammengesetzt erkannten, was sie für einfach

gehalten, und Synthese wie Analyse methodische Gestalt anzunehmen begonnen hatte, war der Theorie des Phlogiston der Boden durch die eigenen Anhänger entzogen, um der neuen begründeteren antiphlogistischen Theorie Lavoisier's zur Basis zu dienen.

Die Wage brachte von nun an die Chemie um einen großen Schritt vorwärts; sie stellte die Quantitätsverhältnisse der Bestandtheile von einer großen Anzahl von Verbindungen fest, und führte dadurch zu der Aufstellung der Aequivalentenreihe; sie deutete überall die Anwendung der Mathematik in der Chemie als eine Nothwendigkeit an und wurde somit Ursache der Ausbildung desjenigen Abschnitts der theoretischen Chemie, welche den Namen Stöchiometrie (Elementenmessung) führt; sie wies das Constante in der chemischen Zusammensetzung nach und corrigirte und befestigte endlich durch ihre Gesammtresultate die wichtige Lehre von der Verwandtschaft.

Nach der Andeutung der Wichtigkeit der Thätigkeit Lavoisier's ist die Einzelaufzählung aller seiner schönen, mit Geist ausgeführten, wohl benutzten und mit großer Klarheit von ihm beschriebenen Arbeiten von geringerem Interesse. Seine Stellung als Generalpächter, in welcher er vielfache Gelegenheit fand, seinem Vaterlande durch große technische Erfolge zu nützen, war die Veranlassung zu seinem Verderben. Angeklagt, seine amtliche Stellung durch Erpressungen mißbraucht und während seiner Verwaltung der Tabacksregie dem Taback Wasser und schädliche Substanzen beigemischt zu haben, und deßhalb verurtheilt von der Rohheit der Gesinnung seiner Richter, die der Gelehrten nicht mehr zu bedürfen meinten, schnitt ein roher Haufe die Vollendung einer Thätigkeit ab, die, schon so fruchtbar, eine noch fruchtbarere Erndte versprach. Antoine Laurent Lavoisier endete 1794 durch das Henkerbeil Robespierre's.

Die antiphlogistische Theorie Lavoisier's faßte mit großer Schnelligkeit festen Fuß im ganzen gebildeten Europa, vornehmlich zunächst in Frankreich, wo gleichzeitig oder nach einander Guyton de Morveau, Berthollet, Fourcroy, Proust, Vauquelin, Thénard, Gay-Lussac u. A. um den Ruhm der Verbreitung und ferneren Begründung dieser Lehre stritten. Der erste von diesen, Guyton de Morveau (1737—1816), ist mit Lavoisier, Berthollet und Fourcroy Schöpfer der neuen heutigen Nomenclatur chemischer Verbindungen geworden und hat sich manches Verdienst um chemische Fabrikate und Förderung der Mineralanalyse erworben. Berthollet (1748—1822), berühmt besonders durch seine Verwandtschaftslehre und die Widerlegung der Lavoisier'schen Ansicht, daß nur der Sauerstoff säurеerzeugend wirke, war seinem Vaterland zur Zeit der Continentalsperre durch Hebung vieler Fabrikationszweige von außerordentlichem Nutzen. Fourcroy's (1755—1809) und Vauquelin's (1763—1829) gemeinschaftlicher Thätigkeit entsprangen die Untersuchungen der wichtigsten thierischen Säfte, die Entdeckung

mancher organiſchen Säuren und eine Erklärung der Aetherbildung; der Letztere fand allein das Chrom und die Beryllerde auf und lieferte eine gute Arbeit über die Cyanverbindungen und zahlreiche Mineralanalyſen.

Zu derſelben Zeit richteten in Deutſchland Wenzel (geb. 1740 zu Dresden) und Richter († 1807 zu Berlin) ihre Thätigkeit auf die Aufſtellung ſogenannter Neutralitätsreihen und wurden durch die hierbei entdeckten wichtigen Geſetze, namentlich der Lehre von den Aequivalenten, Gründer des ſtöchiometriſchen Theils der Chemie, wenn derſelbe auch erſt, gedrückt durch die Entdeckung des Sauerſtoffs und den darauf erfolgenden Todeskampf der phlogiſtiſchen Theorie, durch einen franzöſiſchen Chemiker, Prouſt († 1826), gehörig zur Würdigung gelangte, indem dieſer bewies, daß ſich der Sauerſtoff wie der Schwefel nur in feſten, unveränderlichen Verhältniſſen mit den metalliſchen Radikalen vereinige und daß daſſelbe überhaupt von allen beſtimmt ausgeſprochenen chemiſchen Verbindungen gelte. In dem durch Lavoiſier, Wenzel, Richter u. A. einerſeits und Berthollet andererſeits angeregten Streite, ob die Beſtandtheile der chemiſchen Verbindungen nur nach ganz beſtimmten Proportionen oder in allen möglichen Verhältniſſen ſich vereinigen könnten, waren die zahlreichen Mineralanalyſen des thätigen Klaproth († 1817 in Berlin), welche dieſen zur Entdeckung des Titans und Urans, der Cer- und Zirkonerde geführt hatten, von weſentlichſtem Nutzen. Aber Prouſt beachtete nur die prozentiſche Zuſammenſetzung der Verbindungen und überließ dadurch die Auffindung des herrlichen Geſetzes der multipeln Proportionen dem Engländer Dalton (geb. 1766), an welches dieſer große Gelehrte ſeine atomiſtiſche Theorie anknüpfte, eine Lehre, welcher noch heute faſt allgemein beigeſtimmt wird. —

Die Chemie befand ſich jetzt in ihrem Zeitalter der wichtigſten Entdeckungen. H. Davy (geb. 1778 in Cornwallis) ſicherte ſich unvergänglichen Ruhm durch die Anwendung der galvaniſchen Elektricität auf die Zuſammengeſetzten chemiſchen Verbindungen, wodurch er die Alkalien und alkaliſchen Erden in ihre Beſtandtheile zerlegte. Die Erkennung der wahren Natur des Chlors, der Exiſtenz der Waſſerſtoffſäuren, der Salznatur der Verbindungen des Metalls mit dem einfachen Chlor waren Entdeckungen außerordentlicher Art, denen ſich die berühmte, noch jetzt von einigen der bedeutendſten Männer vertheidigte Theorie der Waſſerſtoffſäuren, ferner die elektrochemiſche Theorie, welche die chemiſche Verwandtſchaft als eine Aeußerung elektriſcher Kräfte erklärte, anſchloſſen. Die Arbeiten über Verbrennung und Flamme führten Davy zu der Conſtruction der bekannten Sicherheitslampe.

In Frankreich lebten zu derſelben Zeit zwei Männer, welche zu nicht minder bedeutenden Fortſchritten den Naturwiſſenſchaften verhalfen. Thénard und Gay-Luſſac ſind die Namen dieſer beiden großen Gelehrten, von denen der eine, Thénard (geb. 1777), ſich namentlich durch ſeine Unterſuchungen

über die Wasserstoffsäuren, über die Gährungserscheinungen, über verschiedene Aetherarten, durch seine wichtigen Beiträge zur analytischen Chemie, sowie durch die Abfassung eines vortrefflichen Lehrbuchs auszeichnete und noch Bedeutenderes durch sein Zusammenwirken mit Gay-Lussac leistete. Dieser (geb. 1778), bekannt durch seine zu wissenschaftlichen Zwecken unternommenen Luftfahrten bis zu der enormen Höhe von 7000 Metern, lieferte den Beweis, daß die Gase ebenso wie die andern einfachen Körper sich nach ganz einfachen Verhältnissen mit einander verbinden, ein Gesetz, das der atomistischen Theorie Dalton's zur Stütze diente und zu einer genauen Methode der Dichtigkeitsbestimmung der Dämpfe und der Ausdehnung der luftförmigen Stoffe durch die Wärme führte. Klassisch ist seine Untersuchung über das Cyan und dessen Verbindungen, namentlich über die Blausäure, zu nennen; die Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen des Schwefels, verschiedene organische Säuren und Aetherarten sind durch ihn genau geprüft worden; der Analyse der organischen Körper, die schon in ihren allgemeinen Prinzipien durch Lavoisier festgestellt war, gab er in Gemeinschaft mit Liebig diejenige Methode, wie wir sie noch heute anwenden. In Gemeinschaft mit Thénard beutete er die von Davy kennen gelehrte Anwendung der galvanischen Elektricität aus und stellte mit diesem die Metalle der Alkalien auch auf anderem Wege dar, woran sich dann wieder die Entdeckung der Flußsäure, des Fluorborgases und des Bors anreihte. Ihre wichtige Untersuchung der Chlorwasserstoffsäure darf nicht unerwähnt bleiben.

Diesen beiden Kräften, welche zur Förderung eines raschen Emporblühens der Naturwissenschaften im Allgemeinen, und der Chemie im Besondern in Frankreich berufen waren, gesellte sich von anderer Seite her in Jakob Berzelius (geb. 1779 in Ostgothland, † 1846) eine dritte Kraft hinzu, welche das große Gebäude der Chemie, so wie es jetzt in seiner äußern Form dasteht, zur Vollendung brachte. Berzelius' Einfluß ist ein großer und segensreicher gewesen; davon zeugen seine unzähligen Arbeiten, die sich über jedes Feld der Chemie erstrecken, das beweisen diejenigen, welche, jetzt selbst erste Größen unserer Wissenschaft, sich rühmen seine Schüler gewesen zu sein.

Die theoretische Chemie verdankt Berzelius die Auffindung und Bestätigung oder Erweiterung der wichtigsten Gesetze; die Entdeckung vieler wichtigen Verbindungen, wie einfacher Körper, die Ausbildung chemischer Untersuchungsmethoden ist das Werk dieses ungewöhnlich großen Mannes, dessen Einzelarbeiten aufzuführen der Raum nicht gestattet. Die Summe seiner Kenntnisse und Erfahrungen legte er in seinem umfangreichen Lehrbuch nieder, das über die ganze Welt verbreitet, in seiner letzten Bearbeitung leider durch den Tod des Verfassers unterbrochen wurde.

Es sei dieser der letzte Chemiker, dem wir eine Besprechung zu Theil werden lassen. Treten wir nun in das Gebäude selbst ein und sehen uns um nach

der innern Anordnung, der Vertheilung der einzelnen Glieder, nach der Art der Behandlung des Stoffs und der emsigen Ausarbeitung des Einzelnen, sehen uns um nach den Namen, deren Genie das Werk der Vollendung näher führt. Wir werden den Namen Liebig, Wöhler, Bunsen, Dumas, Mitscherlich, Rose, Mulder, Laurent, Gerhard, Péligot, Cahours, Will, Kopp, Wurtz, Hofmann, Kolbe, Strecker u. A. m. häufig begegnen.

Unorganische Chemie.

[illegible] Dumas, Mitscherlich, Rose, [illegible]

Allgemeiner Theil.

Aggregatzustand der Körper. In allen Körpern ohne Ausnahme zeigen die einzelnen kleinsten Theilchen, welche die Körper constituiren, eine größere oder geringere Verschiebbarkeit, welchem Verhältniß zufolge dieselben in drei verschiedenen Zuständen auftreten; sie sind nämlich fest, tropfbar flüssig (liquid), oder elastisch flüssig (gasförmig).

Unter den gewöhnlichen Verhältnissen sind nur wenigen Körpern, wie z. B. dem Wasser, dem Schwefel, dem Zink, diese drei Zustände eigen; häufig kennen wir sie in zweien dieser Aggregatzustände, und zwar entweder in dem festen und tropfbar flüssigen, wie die meisten Metalle, oder in dem tropfbar flüssigen und gasförmigen, wie viele Flüssigkeiten, als: Quecksilber, Alkohol, Aether, Terpentinöl, Schwefelsäure 2c. Einige behaupten nur einen dieser Zustände, so daß sie, wie z. B. die Kohle (Diamant), durch kein Mittel aus dem festen Aggregatzustand in den flüssigen übergeführt werden können; eben so wenig ist es gelungen, der Luft, dem Wasserstoff (permanente Gase) ihre Gasgestalt zu nehmen.

Die verschiedene Aggregatform der Körper ist besonders an zwei Bedingungen geknüpft, nämlich an Temperatur und äußern Druck. Durch Erhöhung der erstern sind wir im Stande, die meisten Körper, insofern sie keine weitere Veränderung dadurch erleiden, aus dem dichtern Zustand in einen dünnern überzuführen. Der Punkt, die Temperatur, bei welcher ein fester Körper in den flüssigen Zustand übergeht, heißt sein Schmelzpunkt. Die Temperatur, bei welcher eine Flüssigkeit unter dem mittlern atmosphärischen Luftdruck Gasgestalt annimmt, ist der Siedepunkt. Die meisten Flüssigkeiten verwandeln sich aber auch schon bei einer niedereren Temperatur, als der Siedepunkt, in Dampf oder Gas, verdampfen, indem zufolge der Diffusion der Gase sich ihr Dampf in einem andern elastisch flüssigen Medium, welches gewöhnlich die Luft ist, auflöst, diffundirt.

Geht ein Körper aus dem festen Zustand in den gasförmigen über, so durchwandert er in der Regel den tropfbar flüssigen; es ist daher die tropfbar flüssige Aggregatform ein Mittelzustand der Körper. Zuweilen hat es den Anschein, als ob dieser Mittelzustand hier und da fehle, indem einige Stoffe scheinbar aus der festen Form direkt in die gasförmige übergehen, so z. B. das Jod,

das kohlensaure Ammoniak, der Campher. Bei diesen Substanzen liegt jedoch der Schmelzpunkt dem Verflüchtigungspunkt so nahe, daß der tropfbar flüssige Zustand häufig der Beobachtung entgeht.

Der elastisch flüssige Zustand der Körper ist außer von der Temperatur, auch von dem auf ihnen lastenden äußern Druck bedingt und daher der Siedepunkt nur für ganz bestimmte, unveränderliche Druckverhältnisse geltend. Aeußerer Druck wirkt bei den gasförmigen Körpern der Wirkung einer erhöhten Temperatur entgegen, weßhalb es durch Verminderung des äußern Drucks gelingt, den Siedepunkt einer Flüssigkeit herabzustimmen und durch Vermehrung des Drucks zu erreichen ist, daß sich die meisten gasförmigen Körper in tropfbare Flüssigkeiten verwandeln. Temperaturerniedrigung wirkt hierbei wie Druckerhöhung, und es genügt daher bei vielen Gasen schon eine beträchtliche Abkühlung, um sie, gleich dem Wasserdampf, zu Flüssigkeiten zu condensiren. So ist es z. B. durch vereinte Wirkung des Drucks und der Temperaturerniedrigung in der neuesten Zeit gelungen, einen nie fehlenden Bestandtheil der Atmosphäre, die Kohlensäure, das Gas des Champagners, nicht allein zu einer wasserhellen Flüssigkeit zu comprimiren, sondern sogar in einen, dem Eis ähnlichen, festen Körper zu verwandeln.

Cohäsionsverhältnisse der Körper. Den eigenthümlichen Zusammenhang, welcher zwischen den einzelnen Theilchen einer durchaus gleichartigen Masse herrscht, nennen wir Cohäsion oder Cohäsionskraft. Sie ist eine Anziehung, welche nicht in die Entfernung, sondern nur bei der unmittelbarsten Berührung zwischen den kleinsten Partikelchen einer und derselben Masse wirkt. Hierdurch unterscheidet sich die Cohäsion von der ihr sonst so nahe stehenden Adhäsion, welche eine reine Flächenanziehung ist und ebensowohl zwischen den gesammten Theilchen gleichartiger, als durchaus verschiedener Massen statt findet; die Cohäsion wirkt in quantitativer, zuweilen selbst in qualitativer Beziehung in den Körpern verschieden, d. h. die Cohäsion ist zwischen den einzelnen kleinsten Theilchen der verschiedenen Körper meist in sehr verschiedenem Grade thätig, und sogar zwischen den Theilchen einer und derselben Masse zuweilen verschieden stark, so gibt es Körper, die nach einer bestimmten Richtung hin einen größern Zusammenhang zeigen, als nach einer andern u. s. f. Am größten ist sie in den festen Körpern, viel geringer in den tropfbar flüssigen, und ganz fehlend in den gasförmigen. In diesen letzten findet wahrscheinlich gar keine Anziehung zwischen den einzelnen gleichartigen Theilchen statt, oder doch nur in einem so geringen Maaße, die sich dieselbe bis jetzt der Beobachtung gänzlich entzog. Ja es zeigt sich sogar bei den elastischen Flüssigkeiten in so hohem Grade eine Abstoßung der Theilchen untereinander, daß sie sich bei Aufhebung des auf ihnen lastenden Drucks bis ins Unendliche ausdehnen. Durch diese unbegrenzte Elasticität sind wir allein im Stande, mittelst der Luftpumpe die Luft so vollständig aus der über den Teller der Pumpe gestellten Glasglocke zu entfernen.

Diesen den Körpern eigenthümlichen Cohäsionsverhältnissen verdanken die-

selben mehrere wichtige Eigenschaften; dahin gehören außer der Festigkeit, die Elasticität, Sprödigkeit, Geschmeidigkeit und Ductilität, die Härte und die Spaltbarkeit, insofern nämlich die letztere nicht durch andere Ursachen, sondern von der, nach verschiedenen Richtungen in verschiedenem Grade wirkenden Cohäsionskraft bedingt wird.

Krystallisationskraft. Wenn die Körper aus dem flüssigen Zustand in den festen, oder aus dem gasförmigen in den festen übergehen, sei es nun, daß dies durch allmälige Erstarrung aus dem feuerflüssigen, oder aus dem dampfförmigen Zustand (Sublimation), oder durch Erkältung einer gesättigten Lösung, oder auch auf dem Wege langsamer Verdunstung, stattgefunden habe, so beobachtet man in den häufigsten Fällen, daß die ausgeschiedenen festen Körper durch eine ganz regelmäßige und eigenthümliche Form, welche mit den weitern physikalischen und chemischen Eigenschaften der Substanz im Zusammenhang steht, ausgezeichnet sind. Diese, von ebenen Flächen nach einem bestimmten Symmetriegesetz begrenzten Gestalten, nennt man Krystallformen und die bei ihrer Bildung vorzugsweise thätige Kraft, die Krystallisationskraft. Dieselbe kann man als eine nach bestimmten Richtungen verschieden thätige Cohäsionskraft betrachten. Diese Kraft ist aber selbst in der festen Materie zuweilen noch so wirksam, daß darin die Bildung von Krystallen, auch wenn sie früher durchaus keine solche besaß (amorph war), dennoch vor sich geht, so daß der ganze Körper aus unzähligen, nach bestimmten Richtungen gelagerten, kleinen Krystallindividuen besteht. Die sprödesten Körper, wie der Schwefel und die ductilsten Metalle, wie das Eisen, erleiden leicht von selbst oder durch anhaltende Erschütterung diese Veränderung, wodurch ein geringerer Zusammenhang in der Substanz dieser Körper herbeigeführt wird. (Diese allmälige Veränderung in der Struktur des Eisens hat bei dessen Anwendung zu den Axen der Locomotiven schon mehrfach Veranlassung zu Unglücksfällen gegeben.) Die große Anzahl von Krystallgestalten, welche wir sowohl an den in der Natur krystallisirt vorkommenden Körpern, als auch an den in unsern Laboratorien künstlich dargestellten Krystallen wahrnehmen, lassen sich nach Art und Zahl, wie die einzelnen Formen untereinander in mannigfache Verbindungen, Combinationen, treten, in sechs verschiedene Gruppen oder sechs s. g. Krystallsysteme bringen.

Die Formen eines und desselben Systems sind sämmtlich nach einem gleichen Symmetriegesetze gebildet. Diese Verhältnisse machen es unmöglich, daß nach verschiedenen Symmetriegesetzen ausgebildete Krystallgestalten mit einander in Combination treten können, aus welchem Grunde diese Gruppen ganz scharf von einander geschieden sind. Je nach der gleichmäßigen Ausbildung nach verschiedenen, aber bestimmten Richtungen, oder je nach der vorzugsweisen Ausbildung in einzelnen Richtungen und nach der Recht- oder Schiefwinkligkeit dieser Richtungen, sowie nach dem ganzen Typus der verschiedenen Krystallgruppen hat man die sechs Krystallsysteme mit verschiedenen Namen belegt, von denen die folgenden gegenwärtig am gebräuchlichsten sind: 1) das reguläre, 2) das

quadratische, 3) das hexagonale, 4) das rhombische, 5) das monoklinometrische und 6) das triklinometrische. Die nähere Betrachtung der ungemein großen Zahl von Krystallgestalten und des Charakters der einzelnen Systeme, ist Gegenstand einer eigenen Wissenschaft, der Krystallographie. Da die Krystallform der Körper zu deren Substanz in einer ganz bestimmten, wenn auch bis jetzt noch nicht vollständig erkannten Beziehung steht, so gibt immerhin dieselbe ein wichtiges Erkennungs- und Unterscheidungsmittel für viele Körper ab. Nur wenigen Substanzen ist es gestattet, unter ganz besondern Verhältnissen mehrere verschiedene, nicht auf einander beziehbare, Krystallgestalten anzunehmen; so ist z. B. die Krystallform des natürlich vorkommenden Schwefels durchaus verschieden von der durch langsames Erstarren des geschmolzenen Schwefels erhaltenen; eben solche Verschiedenheit zeigen der Diamant und der Graphit, ungeachtet beide aus reinem Kohlenstoff bestehen; ebenso der Kalkspath und der Arragonit, die beide kohlensaurer Kalk sind.

Die Ursache dieser interessanten Erscheinung, Dimorphie, liegt unstreitig in den durch verschiedene Temperatur veränderten Cohäsionsverhältnissen der Materie. Es geht nämlich schon aus zweien dieser Beispiele hervor, daß die Krystallbildung derselben Substanz, bei wesentlich verschiedener Temperatur vor sich gehen muß, um die Erscheinung der Dimorphie darzubieten. Durch genaue Beobachtung hat man gefunden, daß der kohlensaure Kalk nur da in der Form von Arragonit vorkommt, wo er sich entweder noch heut zu Tage aus warmen Quellen absetzt, oder höchst wahrscheinlich unter gleichen Verhältnissen schon früher gebildet war. Da wir ferner den Kohlenstoff noch täglich in unsern Eisenschmelzöfen sich bei der höchsten Weißglühhitze in Gestalt von Graphit ausscheiden sehen, so müssen wir annehmen, daß die Krystallisation des Kohlenstoffs (die Diamantbildung) bei einer viel niedereren Temperatur stattgefunden habe, als die des Graphits.

Die Beziehung der Krystallform zur Substanz bietet nicht allein ein Mittel zur Unterscheidung, sondern in vielen Fällen auch zur leichten und sichern Trennung vieler Körper dar. Enthält eine Flüssigkeit mehrere Körper in Lösung, und es scheiden sich darin auf einem der angegebenen Wege Krystalle aus, so bestehen dieselben, in der Regel, nicht aus sämmtlichen in der Lösung mit einander gemischt gewesenen Substanzen, sondern sie gehören in Folge der in ungleichartigen Körpern auch in verschiedener Richtung thätigen Krystallisationskraft, nur einer ganz bestimmten in der Lösung vorhandenen Substanz an; oder scheiden sich in Folge gleicher Löslichkeitsverhältnisse mehrere Substanzen gleichzeitig krystallisirt aus, so geschieht dies in ganz scharf getrennten, verschieden geformten Krystallen nebeneinander. Bei diesem Vorgange ziehen sich also nur gleichartige Theile an, während die ungleichartigen sich abstoßen. Daher kommt es, daß ein Körper sich aus einer Flüssigkeit in krystallisirter Form ausscheiden kann, ohne auch nur eine Spur von dem andern, gleichzeitig in der Flüssigkeit vorhandenen Stoffe aufzunehmen. Die Körper haben also beim Krystallisiren das Bestreben, fremdartige Stoffe auszustoßen, und daher rührt

es, daß wir die Krystallisation sowohl zur Trennung, als namentlich zur Reinigung krystallisirbarer Körper benutzen.

Die eben ausgesprochene Eigenschaft der Krystallisationskraft erleidet jedoch in dem Fall eine Aenderung, wenn analog zusammengesetzte Körper, deren selbstständige Krystallformen gleichen Systemen angehören und nur geringe Winkelverschiedenheiten zeigen, in einem und demselben Lösungsmittel enthalten sind. Hier ist die Richtung der Anziehung und die ganze Krystallisationstendenz zu ähnlich, als daß eine hinreichende Abstoßung durch die Verschiedenheit der Materie hervorgerufen werden könnte. Es krystallisiren dann diese Körper in jedem Verhältniß untereinander, ohne wesentliche Aenderung in ihrer ursprünglichen Krystallisationsgestalt zu erleiden.

Sind z. B. in einer und derselben Flüssigkeit Kochsalz, Borax und Salpeter enthalten, so krystallisiren diese drei Körper bei ihrer Ausscheidung ganz getrennt in den verschiedensten Formen neben einander; enthielt aber die Flüssigkeit z. B. Bittersalz und Zinkvitriol, so sehen wir nur die Ausscheidung einer Art von Krystall erfolgen, welche aber beide Körper in der engsten Verbindung einschließen. Viele Mineralwasser enthalten kohlensauren Kalk, kohlensaure Bittererde, kohlensaures Eisenoxydul und kohlensaures Manganoxydul neben einander in Lösung. Haben diese Stoffe Gelegenheit, sich unzersetzt auszuscheiden, so krystallisiren sie in Rhomboëdern, aber in der Weise, daß in einem einzelnen Krystall sich alle zugleich vorfinden. Solche Körper, die sich in Beziehung auf ihre Krystallgestalt ohne Aenderung derselben ersetzen können, nennt man gleichgestaltlich, isomorph, und die Erscheinung selbst Isomorphismus.

Daß Uebereinstimmung in der Krystallform nicht allein das Auftreten des Isomorphismus bedingt, sondern daß dieser ebenso wesentlich von einer ähnlichen chemischen Constitution abhängig ist, geht unter anderem aus dem Beispiel hervor, daß Salmiak und Alaun, ungeachtet sie durchaus gleiche Krystallgestalt besitzen, nie zusammen krystallisirt erhalten werden können.

Der Isomorphismus ist deßhalb für die Chemie von der höchsten Wichtigkeit; durch ihn sind wir oft allein im Stande, von der Form und der chemischen Constitution gewisser Körper aus die Zusammensetzung neu entdeckter, gleich krystallisirter Verbindungen zu erschließen.

Einfache und zusammengesetzte Körper. Die meisten in der Natur vorkommenden Körper sind zusammengesetzt und lassen sich in einfache Stoffe zerlegen, d. h. sie sind dann durch kein uns zu Gebote stehendes Mittel einer weiteren Zerlegung fähig. Die Chemie hat bis jetzt mit Sicherheit 60 solcher einfachen Grundstoffe oder Elemente unterschieden.

Theilbarkeit der Körper. (Atome. Moleküle.) Die zusammengesetzten Stoffe sind nicht durch mechanische Mittel in die einfachen Stoffe, welche sie zusammensetzen, zu spalten. Man unterscheidet deßhalb von der mechanischen noch die chemische Theilbarkeit, welche die erstere noch bei weitem übertrifft. Ungeachtet wir uns die mechanische Vertheilung noch so weit fort-

gesetzt denken können, so wird hierdurch doch nicht, wie schon die tägliche Erfahrung uns lehrt, die Substanz der Körper verändert. Eine unwägbare Menge Moschus, welche ein ganzes Haus mit seinem Geruch erfüllt, ist ungeachtet seiner großen Vertheilung immer noch ein sehr zusammengesetzter Körper; ebenso ist das Körnchen Kochsalz, welches in einer großen Menge Wasser aufgelöst ist, noch in jedem Tröpfchen aus Chlor und Natrium zusammengesetzt. Die sehr geringe Spur von Schwefelwasserstoffgas, welche bei dem Oeffnen einer Flasche schwefelwasserstoffhaltigen Wassers in die Luft entweicht und hinreicht, den größten Räumen, von denen es kaum $\frac{1}{100}$ Milliontheil zu betragen braucht, den ekelhaften Geruch nach faulen Eiern mitzutheilen, besteht auch bei noch ungleich größerer Vertheilung, bei welcher es unsere Geruchsorgane schon lange nicht mehr afficirt, immer noch aus Schwefel und Wasserstoff, in die wir es durch die einfächsten chemischen Prozesse noch zerlegen können. Wenn nun aber auch die Chemie die Theilbarkeit viel weiter treibt, als die Mechanik, so nimmt die Chemie die Theibarkeit des Stoffs doch nicht als unbegrenzt an, sondern betrachtet die Masse eines jeden Körpers aus unendlich vielen, kleinen, in bestimmter Weise neben und um einander gelagerten Theilchen (s. g. Molekülen oder Atomen) bestehend. Bei den einfachen Körpern sind natürlich auch diese kleinsten Theilchen einfach, dagegen bei den zusammengesetzten Körpern zusammengesetzt. So besteht jedes Atom Schwefelwasserstoff noch aus Schwefel und Wasserstoff, jedes Kochsalz-Molekül nach aus Chlor und Natrium.

Chemische Verwandtschaft. Die in den kleinsten Theilchen zusammengesetzter Körper, zwischen den darin enthaltenen einfachen, aber ungleichartigen Molekülen herrschende Anziehung, nennt man chemische Verwandtschaft, Affinität. Sie ist die Ursache, daß sich überhaupt zwei oder mehrere Körper zu einem neuen chemisch mit einander vereinigen. Von dem Grade dieser Verwandtschaft hängt die Festigkeit, die Stabilität der Verbindung ab. Sie wirkt zwischen den Molekülen der verschiedenen Grundstoffe sehr verschieden; bei einigen ist sie in so geringem Grade thätig, daß sich dieselben entweder gar nicht, oder nur sehr schwierig, oder auch nur auf indirektem Wege mit einander verbinden. Bei solchen zusammengesetzten Körpern reicht oft schon die geringste chemische, oder zuweilen selbst mechanische Störung, wie Erwärmen, oder starkes Reiben, hin, um alle Anziehung zu vernichten, und den Körper mit Heftigkeit in seine Bestandtheile zerfallen zu machen. War ein solcher zusammengesetzter Körper fest oder flüssig, und enthielt er Bestandtheile, welche im freien Zustande Gasgestalt behaupten, so geschieht die Zerlegung meistens unter Explosion, wie z. B. beim Chlor- und Jodstickstoff, beim Knallquecksilber u. s. w.

Zwischen anderen Grundstoffen ist dagegen die Anziehung so groß, daß sie schon in fester Form sich verbinden, ungeachtet sie sich in diesem Aggregatzustand nur höchst unvollkommen berühren und durchaus nicht durchdringen. Die Silbermünze wird schwarz, sobald sie mit Schwefel in Berührung kommt, indem sich schwarzes Schwefelsilber bildet. Viel leichter geht die Verbindung von Statten, wenn einer der Körper flüssig oder gasförmig ist.

Alle chemischen Verbindungen, Trennungen und Ausscheidungen werden durch den verschiedenen Grad der chemischen Anziehung zwischen den einzelnen Körpern bewirkt. Die einfachste Art der chemischen Verbindung ist die, daß zwei einfache Körper sich mit einander vereinigen, häufiger indessen kommt der Fall vor, daß aus der Verbindung zweier Körper einer derselben, in Folge einer s. g. einfachen Wahlverwandtschaft, sich mit einem dritten zu einem neuen Körper vereinigt, und der andere ausgeschieden wird; oder daß zwei Verbindungen von je zwei Körpern, in Folge einer s. g. doppelten Wahlverwandtschaft, sich so zersetzen, daß wieder zwei neue Verbindungen aus je zwei Körpern sich bilden, dieselben also ihre Bestandtheile gegenseitig ausgetauscht haben. Fügt man z. B. zu einer Lösung von salzsaurer Barterde Schwefelsäure hinzu, so scheidet sich sofort ein weißer Körper (weißer Niederschlag) von schwefelsaurem Baryt aus; wendet man aber zu diesem Versuch statt Schwefelsäure, schwefelsaures Natron an, so entsteht wieder derselbe Niederschlag von schwefelsaurer Barterde, und die Salzsäure vereinigt sich mit dem Natron zu salzsaurem Natron, welches in Lösung bleibt und durch Abdampfen leicht krystallisirt erhalten werden kann. Die Größe der Anziehung oder Verwandtschaft ist bei den nämlichen Körpern nicht unter allen Umständen dieselbe; sie wird im Gegentheil durch eine Menge Agentien, ihrer Quantität als auch Qualität nach modificirt, so namentlich durch die Wärme. Erhitzt man z. B. Quecksilber längere Zeit an der Luft, so bedeckt es sich mit einem schwarzen Pulver, welches nach dem Erkalten ziegelroth erscheint; das Quecksilber hat hierbei Sauerstoff aus der Luft aufgenommen und sich in den so höchst giftigen Präcipitat verwandelt. Erhitzt man diesen rothen Körper über die Temperatur hinaus, bei der er gebildet wurde, so zerlegt er sich wieder in metallisches Quecksilber und in gasförmigen Sauerstoff. Ganz ähnlich verhält sich das Bleioxyd (Bleiglätte). Wird diese in gepulvertem Zustand an der Luft schwach geglüht, so verwandelt sie sich ebenfalls durch Aufnahme von Sauerstoff in die bekannte rothe Malerfarbe, die Mennige, die, wenn man sie um ein weniges stärker erhitzt, wieder zu gelbem Bleioxyd wird.

Aehnlich wie die Wärme modificiren hauptsächlich noch Electricität, Contact, Prädisposition, Sonnenlicht und Lebenskraft Größe und Richtung der chemischen Verwandtschaft. Auch ist es für die Bildung von chemischen Verbindungen oft sehr wesentlich, daß der zu verbindende Stoff erst im Moment der Verbindung aus einem andern abgeschieden und in Freiheit (in statu nascenti) gesetzt wird.

Die Chemie macht daher zur Erreichung ihres Zwecks die ausgedehntesten Anwendungen von diesen Agentien und diesen besondern Zuständen der Körper. Die Electricität wenden wir vorzugsweise da an, wo es sich um Zerlegung von Verbindungen handelt. Eine der festeren chemischen Verbindungen, das Wasser, wird sofort durch den galvanischen Strom in seine Bestandtheile, Wasserstoff und Sauerstoff, zerlegt; viele Metalle können bis jetzt einzig und allein mit Hülfe der Electricität aus ihren Verbindungen metallisch abgeschieden werden.

Doch sehen wir auf der andern Seite auch Verbindungen durch die Electricität zu Stande kommen; so vereinigt z. B. der Blitz die Bestandtheile der Atmosphäre Stickstoff und Sauerstoff, die wir auf keinem andern Weg direkt mit einander verbinden können, zur ätzenden Salpetersäure.

Das Wasserstoffsuperoxyd wird, mit Braunstein in Berührung gebracht, augenblicklich durch die katalytische Wirkung des Braunsteins in Wasser und Sauerstoff zerlegt, ohne daß die Bestandtheile des Braunsteins im entferntesten Antheil an der Zersetzung nehmen. Das metallische Zink vermag für sich das Wasser nicht zu zerlegen, setzt man aber Schwefelsäure hinzu, so beginnt eine lebhafte Entwickelung von brennbarem Wasserstoffgas. Diese Zerlegung erfolgt dadurch, daß das Zink den Sauerstoff des Wassers anzieht, jedoch nicht hinreichend, um die feste Verbindung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff zu überwinden. Die Verbindung des Zinks, welche bei dieser Zerlegung entstehen will, hat große Verwandtschaft zur Schwefelsäure, die Anwesenheit letzterer vermehrt deßhalb die Anziehung des Zinks zum Sauerstoff des Wassers, und es erfolgt jetzt durch Prädisposition des Zinks die Zerlegung des Wassers.

Die chemischen Wirkungen des Sonnenlichts, welche in der neuern Zeit durch die glückliche Anwendung derselben in der Photographie so schnell einen hohen Werth bekamen, sind im Ganzen noch wenig studirt, versprechen aber für das Studium der Chemie von hoher Bedeutung zu werden. Das Sonnenlicht wirkt eben sowohl verbindend, als zersetzend. Ein Gemenge von Chlor und Wasserstoff nur einer momentanen Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, verbindet sich unter der heftigsten Explosion zu Salzsäure, während die Einwirkung des schwach reflectirten Taglichts schon hinreicht, binnen wenigen Secunden die feste Verbindung des Silbers mit Chlor, Brom oder Jod aufzuheben.

Durch den Lebensproceß erleidet der Chemismus die häufigste und auffallendste Abänderung. Einmal unterstützt die s. g. Lebenskraft den chemischen Proceß und erzeugt in den Pflanzen und Thieren zahllose Stoffe, die auf keinem andern Weg künstlich dargestellt werden können, während sie das andere Mal der chemischen Einwirkung auf die belebten Organismen Schranken setzt und sie selbst vor zerstörenden Einflüssen des Chemismus schützt.

Schon früher wurde der Schwierigkeit erwähnt, den Stickstoff direkt mit den Körpern zu verbinden; derselbe kann längere Zeit, ohne die geringste Verbindung einzugehen, mit Chlorgas gemischt sein; scheidet man aber den Stickstoff, z. B. aus Ammoniak, einer Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff, dadurch ab, daß man Chlorgas in die wässrige Lösung dieses Körpers leitet, so geht jetzt im Moment des Freiwerdens (statu nascenti) der Stickstoff mit dem gleichzeitig vorhandenen Chlor leicht eine Verbindung von furchtbar explodirenden Eigenschaften ein.

Chemische Verbindung. Gegen Ende des vorigen Jahrhunderts fing man an, durch die erst damals in die Wissenschaft eingeführte Methode, die chemischen Vorgänge dem Maaße und Gewichte nach zu studiren, die Gesetze

zu erforschen, welche den Gewichtsverhältnissen der chemischen Verbindungen zu Grunde liegen. Das erste und wichtigste Grundgesetz aller chemischen Verbindungen, welches auf diesem, die wissenschaftliche Chemie so rasch fördernden Wege erkannt wurde, ist, daß die Verbindungen stets nach ganz bestimmten unveränderlichen Gewichtsverhältnissen vor sich gehen. Hierdurch sowohl, als durch die weitere Eigenthümlichkeit, daß die Eigenschaften der chemischen Verbindungen meistens durchaus verschieden sind von denen, welche die Körper vor ihrer Verbindung zeigten, sowie durch den Umstand, daß jeder chemische Proceß vor einer vorübergehenden Temperaturerhöhung begleitet ist, unterscheidet sich die chemische Verbindung wesentlich von jedem mechanischen Gemenge.

Wenn sich die Bestandtheile des Wassers, der Sauerstoff und Wasserstoff, auf irgend einem Wege mit einander verbinden, so geschieht dieses stets in dem Verhältniß von 88,89 Gewichtstheilen Sauerstoff und 11,11 Gewichtstheilen Wasserstoff, ebenso besteht der kohlensaure Kalk, sowohl der künstlich dargestellte, als der in der Natur als Doppelspath, als Kalkspath, oder als Arragonit vorkommende, stets aus 56,103 Gewichtsprozenten Kalk und 43,897 Prozenten Kohlensäure. Ein anderes Verhältniß dieser Bestandtheile kommt niemals vor, jeder Ueberschuß, den man bei der Darstellung zufällig anwendet, bleibt unverbunden zurück.

Jede chemische Verbindung ist im Allgemeinen durch ganz bestimmte physikalische und chemische Eigenschaften ausgezeichnet, und nur in einigen Fällen findet hiervon eine Ausnahme statt. Zunächst ist hierher die schon erwähnte Erscheinung des Dimorphismus (gleiche chemische Zusammensetzung bei ungleicher Krystallgestalt) zu rechnen. Hauptsächlich gehört hierher die Erscheinung der Isomerie, deren Lehre zuerst von Berzelius in die Wissenschaft eingeführt wurde. Ist nämlich bei gleich zusammengesetzten Körpern der Unterschied nicht sowohl auf den physikalischen, als auf den chemischen Eigenschaften begründet, so nennt man solche Körper isomere Körper. Die organische Chemie ist besonders reich an solchen Verbindungen; so sind z. B. das Terpentinöl, Citronenöl und Nelkenöl isomere Körper, da sie bei verschiedenen chemischen Eigenschaften durchaus gleiche Zusammensetzung zeigen. Man nimmt an, daß in diesen Verbindungen die kleinsten Theilchen, welche diese Körper zusammensetzen, der Zahl nach gleich sind, aber in verschiedener Ordnung sich darin befinden. Die Chemie unterscheidet jetzt auch noch metamere und polymere Körper. Die metameren Körper haben dieselbe prozentische Zusammensetzung bei gleicher absoluter Anzahl der Atome der einzelnen Elemente, sie bestehen aber aus verschiedenen Verbindungen derselben; so sind z. B. das ameisensaure Aethyloxyd, das essigsaure Methyloxyd und das Propionsäurehydrat prozentisch ganz gleich zusammengesetzt, sie enthalten alle 6 Atome Kohlenstoff, 6 Atome Wasserstoff und 4 Atome Sauerstoff, während sie, wie dies schon der Name ausdrückt, ganz verschiedene Verbindungen einschließen.

Die polymeren Körper haben ebenfalls gleiche prozentische Zusammen-

setzung, aber die absolute Anzahl von einfachen Atomen ist ein Vielfaches; so besteht z. B. ein organischer Körper, das Aldehyd, aus 4 Atom Kohlenstoff, 4 Wasserstoff und 2 Sauerstoff, und ein anderer, der Essigäther, aus 8 Atomen Kohlenstoff, 8 Wasserstoff und 4 Sauerstoff.

Dimorphie, Isomerie, Metamerie und Polymerie bezeichnet man auch mit dem gemeinschaftlichen Namen Allotropie.

Das zweite allgemeine Gesetz der chemischen Verbindung ist: daß die Körper bei ihrer chemischen Vereinigung, das ihnen eigenthümliche Gewicht beibehalten. Das Gewicht der Verbindung ist daher gleich der Summe der Gewichte der einzelnen Bestandtheile.

In dem Umstand, daß die zusammengesetzten Körper bei ihrer Zersetzung in Folge doppelter Wahlverwandschaft die Bestandtheile so umsetzen, daß die Menge der sich austauschenden Bestandtheile genau hinreicht, um mit einander eine chemische Verbindung zu bilden, liegt das dritte Gesetz ausgesprochen, daß die Gewichtsmengen, in welchen sich die Körper unter einander verbinden, in einem ganz bestimmten Zahlenverhältniß zu einander stehen. Aus der schon angeführten Analyse des Wassers geht hervor, daß im Wasser ein Gewichtstheil Wasserstoff mit 8 Theilen Sauerstoff verbunden ist. In der Salzsäure ist ein Theil Wasserstoff mit 35,5 Chlor verbunden, in der unterchlorigen Säure sind 35,5 Chlor mit 8 Sauerstoff vereinigt, also in denselben Verhältnissen, wie diese Körper mit dem Wasserstoff Salzsäure und Wasser bilden. Diese interessante Thatsache bestätigt sich in der Chemie überall.

Die Körper vertreten sich jedoch in den Verbindungen nicht allein nach bestimmten Gewichtsmengen, sondern es drücken diese Gewichtsmengen zugleich auch das Verhältniß aus, in welchem die sich substituirenden Körper selbst wieder mit einander verbinden, oder einander vertreten können, einander aequivalent sind.

Es bedarf nur der Ermittelung des Gewichtsverhältnisses, in welchem sich eins der Elemente mit allen übrigen verbindet, um zugleich das Zahlenverhältniß zu kennen, in welchem alle übrigen Grundstoffe mit einander in Verbindung treten.

Durch die sorgfältigsten Analysen hat man erforscht, in welchem Verhältniß der am häufigsten in der Natur vorkommende Körper, der Sauerstoff, sich mit den übrigen Elementen verbindet. Um diese so erhaltenen Zahlenwerthe gehörig vergleichen zu können, war man zunächst übereingekommen, den Mischungswerth des Wasserstoffs, als den kleinsten dieser Zahlen, zur Einheit zu nehmen; später bezog man dieselbe auf den Mischungswerth des Sauerstoffs und setzte diesen gleich 100. Um die dadurch entstandenen großen Zahlen und deren Unbequemlichkeit bei chemischen Rechnungen zu beseitigen, hauptsächlich aber des Umstandes wegen, daß die Verhältnißzahlen sehr vieler Grundstoffe das Vielfache der Verhältnißzahl des Wasserstoffs sind, hat man in der neuesten Zeit fast allgemein wieder die des Wasserstoffs als Einheit genommen.

Da diese Zahlen also keine absoluten Größen ausdrücken, sondern lediglich die Verhältnisse bezeichnen, in welchen sich die einfachen Stoffe dem Gewichte nach untereinander chemisch verbinden und zu vertreten pflegen, so nennt man diese relativen Zahlenwerthe Mischungsgewichte oder Aequivalente.

In folgender Tafel sind die bis jetzt ermittelten Aequivalente der einfachen Stoffe nach den beiden angeführten Berechnungsweisen enthalten.

Tafel

der chemischen Aequivalente der einfachen Körper.

Deutsche Namen.	Lateinische Namen.	Zeichen.	Wasserstoff = 1	Sauerstoff = 100
Aluminium	Aluminium	Al	13,7	1711,2
Antimon	Stibium	Sb	129,0	1612,5
Arsenik	Arsenicum	As	75,0	937,5
Baryium	Baryium	Ba	68,5	856,3
Beryllium	Beryllium	Be	7,0	87,5
Blei	Plumbum	Pb	103,6	1295,0
Bor	Borum	B	10,9	136,2
Brom	Bromium	Br	78,3	978,8
Cadmium	Cadmium	Cd	55,7	696,8
Calcium	Calcium	Ca	20,0	250,0
Cer	Cerium	Ce	47,3	590,8
Chlor	Chlorum	Cl	35,5	443,7
Chrom	Chromium	Cr	26,2	328,0
Didym	Didymium	Di	49,6	620,0
Eisen	Ferrum	Fe	28,0	350,0
Erbium	Erbium	Er	?	?
Fluor	Fluor	Fl	19,2	240,0
Gold	Aurum	Au	196,4	2455,0
Jod	Jodum	J	126,3	1578,8
Iridium	Iridium	Ir	98,7	1233,7
Kalium	Kalium	K	39,2	490,0
Kiesel	Silicium	Si	21,3	266,7
Kobalt	Cobaltum	Co	29,5	369,0
Kohlenstoff	Carbonicum	C	6,0	75,0
Kupfer	Cuprum	Cu	31,7	396,6
Lanthan	Lanthanium	La	47,0	588,0
Lithium	Lithium	Li	6,4	80,0
Magnesium	Magnesium	Mg	12,0	150,0
Mangan	Manganium	Mn	27,6	345,0
Molybdän	Molybdaenum	Mo	47,1	589,0
Natrium	Natrium	Na	23,0	287,2
Nickel	Niccolum	Ni	29,6	370,0
Niobium	Niobium	Nb	?	?
Osmium	Osmium	Os	99,5	1244,2
Palladium	Palladium	Pd	53,2	665,0
Pelopium	Pelopium	Pe	?	?
Phosphor	Phosphorus	P	32,0	400,0
Platin	Platina	Pt	98,6	1232,5
Quecksilber	Hydrargyrum	Hg	100	1250,0
Rhodium	Rhodium	R	52,2	653,0
Ruthenium	Ruthenium	Ru	51,7	646,8
Sauerstoff	Oxygenium	O	8,0	100,0
Schwefel	Sulphur	S	16,0	200,0
Selen	Selenium	Se	39,3	491,2
Silber	Argentum	Ag	108,0	1350,0

Deutsche Namen.	Lateinische Namen.	Zeichen.	Wasserstoff = 1	Sauerstoff = 100
Stickstoff	Nitrogenium	N . .	14,0	175,0
Strontium	Strontium	Sr . .	43,8	548,0
Tantal	Tantalum	Ta . .	?	?
Tellur	Tellurium	Te . .	64,5	806,5
Terbium	Terbium	Tr . .	?	?
Thorium	Thorium	Th . .	59,5	743,9
Titan	Titanium	Ti . .	25,2	314,8
Uran	Uranium	U . .	60,0	750,0
Vanadin	Vanadium	Va . .	68,5	856,0
Wasserstoff	Hydrogenium . . .	H . .	1,0	12,5
Wismuth	Bismuthum	Bi . .	212,8	2660,0
Wolfram	Wolframium	W . .	92,0	1150,0
Yttrium	Yttrium	Y . .	32,2	402,3
Zink	Zincum	Zn . .	32,5	406,6
Zinn	Stannum	Sn . .	58,8	735,3
Zirkonium	Zirconium	Z . .	33,6	420,0

Viele einfache Stoffe verbinden sich aber nicht allein in dem einzigen, durch die Zahlen vorstehender Tabelle ausgedrückten Verhältnisse, sondern die meisten vereinigen sich in zwei, einige aber auch in drei, vier, selbst fünf Verhältnissen.

Bei dieser Verbindung in mehreren Verhältnissen, findet wieder eine einfache gesetzmäßige Regelmäßigkeit statt. Es stehen nämlich die mit einer und derselben Quantität des einen Körpers verbundenen Mengen des andern Stoffes unter sich in dem sehr einfachen Verhältniß der Zahlen 1 : 1½ : 2 : 2½ : 3 : 3½ : 4 : 5 . . . .

Geht man hierbei von den in der Tafel enthaltenen chemischen Aequivalenten aus, so sind die Gewichtsmengen eines Stoffes, welche sich in mehrfachem Verhältniß mit der gleichbleibenden, durch die Aequivalentzahl eines andern Körpers ausgedrückten Menge verbinden, Multipla dieser Zahlen. Man hat deßhalb dieses Gesetz das der **multiplen Proportionen** genannt.

Einige Beispiele werden eine bessere Einsicht in diese Gesetze gewähren. Zwei gasförmige Verbindungen, das Kohlenoxyd und die Kohlensäure, enthalten in Gewichtsprozenten ausgedrückt:

Kohlenoxyd:		Kohlensäure:	
Kohle . . .	42,89	Kohle . . .	27,30
Sauerstoff . .	57,11	Sauerstoff . .	12,70
	100		100

Berechnet man dieses durch die Analyse ausgedrückte Verhältniß auf die Aequivalentzahl des Kohlenstoffs = 6,0, so ist die Zusammensetzung dieser Verbindungen

Kohlenoxyd:		Kohlensäure:	
Kohlenstoff . .	= 6	Kohlenstoff . .	= 6
Sauerstoff . .	= 8	Sauerstoff . .	= 16
	14		22

Es verhalten sich darin die Sauerstoffmengen wie die Zahlen 8 : 16 oder wie 1 : 2. Da die Zahl 8 aber das Aequivalent des Sauerstoffs bezeichnet, so kann man sich auch so ausdrücken: im Kohlenoxyd ist auf 1 Aequivalent Kohlenstoff 1 Aequivalent Sauerstoff, in der Kohlensäure sind dagegen auf 1 Aequivalent Kohlenstoff 2 Aequivalente Sauerstoff enthalten.

Der Stickstoff verbindet sich in 5 Verhältnissen mit dem Sauerstoff; sie bestehen in 100 aus

	Stickstoffoxydul.		Stickstoffoxyd.		Salpetrige Säure		Untersalpetersäure.		Salpetersäure.
Stickstoff . .	63,63	—	46,66	—	36,84	—	30,43	—	25,93
Sauerstoff . .	36,37	—	53,34	—	63,16	—	69,57	—	74,07
	100,00		100,00		100,00		100,00		100,00

Berechnet man diese Werthe wieder auf die durch die Tafel gegebene Aequivalentzahl des Stickstoffs 14,0, so erhält man der Reihe nach

Stickstoff . .	14	14	14	14	14
Sauerstoff . .	8	16	24	32	40

Die Sauerstoffmengen, welche sich hier mit einer gleich großen Menge Stickstoff (einem Aequivalent) verbunden haben, verhalten sich also wie die Zahlen 1 : 2 : 3 : 4 : 5, d. h. sie sind nach diesen Zahlen Multiplen von 8, dem Aequivalentgewicht des Sauerstoffs.

Nach demselben Verhältniß verbindet sich z. B. ein Metall, das Kalium, mit dem Schwefel; diese Schwefelungsstufen sind zusammengesetzt:

	Einfach-,		Zweifach-,		Dreifach-,		Vierfach-,		Fünffach-Schwefelkalium.
Kalium	39,2	—	39,2	—	39,2	—	39,2	—	39,2
Schwefel	16,0	—	32,0	—	48,0	—	64,0	—	80,0
	55,2	—	71,2	—	87,2	—	103,2	—	119,2

Die Schwefelmengen, welche in diesen fünf Verbindungen mit 39,2 Kalium verbunden sind, verhalten sich wieder wie 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Ein anderes Metall, das Mangan, geht ebenfalls wie der Stickstoff, 5 Verbindungsstufen mit dem Sauerstoff ein. Diese enthalten auf je 27,6 Mangan (ein Aequivalent), in dem Manganoxydul 8, in dem Manganoxyd 12, im Manganhyperoxyd 16, in der Mangansäure 24, in der Uebermangansäure 28 Gewichtstheile Sauerstoff. Vergleicht man diese Sauerstoffmengen, so stehen sie nicht, wie bei den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs oder bei dem Schwefel in den Schwefelungsstufen des Kaliums, in dem Verhältniß von 1 : 2 : 3 : 4 : 5, sondern in dem Verhältniß von 1 : $1\frac{1}{2}$: 2 : 3 : $3\frac{1}{2}$.

Die beiden Zahlenreihen drücken das Verbindungsverhältniß aus, nach welchem die meisten einfachen Körper in der unorganischen Natur zusammentreten. In der organischen Natur sind, wie wir in dem zweiten Theil sehen werden, diese Verhältnisse oft viel complicirter.

Alle Analysen und Untersuchungen der zusammengesetzten Körper haben übereinstimmend ergeben, daß die bisher nur für die Verbindung einfacher

Stoffe entwickelten Gesetze auch für die zusammengesetzten Körper vollständige Geltung haben. Mit Rücksicht auf die zusammengesetzten Körper kann man das allgemeine Gesetz der chemischen Aequivalente so ausdrücken: **Das Aequivalent oder Mischungsgewicht einer Verbindung ist die Summe der Aequivalente der in der Verbindung enthaltenen einfachen Stoffe.**

Man findet daher das Aequivalent eines zusammengesetzten Körpers, indem man für die absolute Zahl der darin enthaltenen Elemente, die entsprechenden Aequivalente, wie sie in der angeführten Tafel enthalten sind, zusammenaddirt; so ist z. B. das Aequivalent der Kalkerde, welche aus 1 Aequivalent Calcium und 1 Aequivalent Sauerstoff besteht, $20{,}0 + 8 = 28$; das der Kohlensäure $6 + 2 \times 8 = 22$, da dieselbe aus 1 Aequivalent Kohlenstoff und 2 Aequivalent Sauerstoff zusammengesetzt ist. Das Aequivalent des kohlensauren Kalks (Doppelspaths) ist mithin $28 + 22 = 50$.

Ungeachtet die Mischungsgewichte der einfachen Stoffe nur Verhältnißzahlen sind, so kann man doch mit Hülfe derselben leicht in einer absoluten Gewichtsmenge einer chemischen Verbindung, die wirkliche Gewichtsmenge der darin befindlichen, oder der zur Bildung erforderlichen Bestandtheile durch Proportion genau berechnen.

Sollte z. B. bestimmt werden, wie viel Kohlensäure 1 Pfund kohlensaurer Kalk bei der Zersetzung mit Schwefelsäure liefert, und welche Quantität Schwefelsäure genau nöthig ist, um die Menge von 1 Pfund kohlensaurem Kalk zu zersetzen, so wissen wir aus vorigem Beispiel, daß in 50 Theilen kohlensaurem Kalk 22 Gewichtstheile Kohlensäure enthalten sind, also in einem Pfund $50 : 1 = 22 : x$; $x = 0{,}44$ Pfund Kohlensäure. Wenn sich nun ferner Kalkerde mit Schwefelsäure verbindet, so vereinigt sich ein Aequivalent Kalk mit einem Aequivalent Schwefelsäure; die Schwefelsäure besteht nun aus 1 Aequivalent Schwefel und 3 Aequivalenten Sauerstoff, das Aequivalent der Schwefelsäure ist mithin (das des Schwefels $= 16$; $+$ 3 Aequivalent Sauerstoff $3 \times 8 = 24$) 40. Für je 50 Gewichtstheile kohlensaure Kalkerde sind deßhalb 40 Gewichtstheile Schwefelsäure erforderlich; ein Pfund verbraucht deßhalb $50 : 40 = 1 : x$, $x = 0{,}8$ Pfund Schwefelsäure und liefert nach der Verbindung $1 - 0{,}44 = 0{,}56$ Pfund Kalkerde und 0,8 Pfund Schwefelsäure $= 1{,}36$ Pfund schwefelsauren Kalk (Gyps).

In dieser Weise bieten die chemischen Aequivalente ein sehr werthvolles und bequemes Mittel dar, bei chemischen Untersuchungen, sowie bei der fabrikmäßigen Darstellung zusammengesetzter Körper die zum chemischen Prozeß erforderlichen, oder die Menge der dabei zu erzielenden chemischen Stoffe im Voraus zu berechnen.

Die Anwendung der Arithmetik auf die im Vorhergehenden angeführten Gesetze, sowie die Benutzung der Aequivalentzahlen zu den verschiedenen chemischen Berechnungen lehrt die **Stöchiometrie**.

Atomtheorie. Um die im Vorhergehenden entwickelten Gesetze der chemischen Verbindungen, welche lediglich das Resultat des Versuchs und der Erfahrung sind, aus den Eigenschaften der Materie theoretisch entwickeln zu können, hat man sich mit vielem Scharfsinn bemüht, mehrere Ansichten aufzustellen.

Die vorzüglichste dieser Ansichten, welche zuerst von Dalton ausgesprochen wurde, stützt sich auf die endliche Theilbarkeit der Materie und nimmt, wie schon angeführt, alle Körper als aus kleinen, keiner weitern Theilung mehr fähigen, Theilchen, Atomen bestehend an. Das Wesentlichste dieser Theorie kann man in nachfolgenden wenigen Sätzen zusammenfassen.

Die Atome oder Moleküle, welche einen einfachen Körper zusammensetzen, sind alle einander gleich sowohl an Größe als an Gewicht.

Die Verbindung der Grundstoffe geschieht dieser Hypothese nach dadurch, daß sich die Atome verschiedener einfacher Stoffe, in Folge der ihnen innewohnenden Affinität, um einander lagern. Die hierbei entstehenden Atomgruppen heterogener Atome bilden ein zusammengesetztes Atom, das nicht durch mechanische, sondern nur durch chemische Kräfte zerlegbar ist. So besteht jedes Partikelchen Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff; wir müssen uns deßhalb das Wasseratom als ein gepaartes Atom vorstellen.

Die atomistische Theorie nimmt ferner an, daß die Atome sowohl, als die Atomgruppen sich nicht unmittelbar berühren, sondern sich in gewisser Entfernung von einander befinden. Diese Entfernung ist wechselnd und von Zufälligkeiten abhängend; so müssen z. B. die kleinsten Theilchen im Wasserdampf weiter von einander entfernt sein, als im Wasser.

Außer einer gewissen Ausdehnung legt man den Atomen auch zuweilen noch eine bestimmte Form bei, wenigstens in den krystallisirten Körpern.

Ungeachtet wir das absolute Gewicht der Atome nie ermitteln können, da wir uns nie Gewißheit über die wahre Anzahl der Atome, selbst in der einfachsten Verbindung, zu verschaffen im Stande sind, so kennen wir doch ihre relativen Gewichte. Dieselben stimmen nämlich mit den Mischungsgewichten der Aequivalente überein. Dieses erklärt die Theorie der Atome aus dem verschiedenen Gewicht, welches sie den kleinsten Theilchen verschiedener Körper nothwendig beilegt.

Verbindet sich z. B. Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser, so geschieht dieses stets in dem Verhältniß von 1 : 8. Nehmen wir nun an, es habe sich bei diesem Vorgang eine gleiche Anzahl Wasserstoff- und Sauerstoffatome verbunden, so müssen die Gewichte dieser einfachen Atome sich selbst wie die Zahlen 1 und 8 verhalten. Die Zahlen sind aber die Aequivalentzahlen des Wasserstoffs und Sauerstoffs. Man kann somit auch sagen, die Aequivalente drücken die Gewichte der Atome oder Multipeln oder Submultipeln dieser Gewichte aus. Daher rührt es, daß man die Mischungsgewichte

oder Aequivalente auch **Atomgewichte** genannt hat; wenigstens haben sich in neuerer Zeit die Chemiker ziemlich allgemein dahin geneigt, Aequivalentzahl und Atomgewicht als gleichbedeutend anzunehmen.

Die große Einfachheit, mit der die im Vorhergehenden entwickelte Theorie viele Gesetze der chemischen Verbindungen versinnlicht und erklärt, wie z. B. das Gesetz der multipeln Proportionen, sich als eine ganz natürliche Folge der Atomtheorie darstellt, hat derselben in der Wissenschaft eine große Bedeutung gewonnen.

Volumtheorie. Die richtigen und einfachen Beziehungen, welche man bei den Verbindungen gasförmiger Körper zwischen den Aequivalenten und dem Volumverhältniß wahrnahm, gaben die Veranlassung, die Verbindungsgesetze nach Volumina genauer zu erforschen, um dadurch für die Atomtheorie und für die Aequivalentlehre eine weitere Bestätigung zu erhalten.

Gay Lussac, welcher sich genauer mit diesen Untersuchungen beschäftigte, stellte zuerst das Gesetz auf: Wenn sich gas- oder dampfförmige Körper mit einander verbinden, so geschieht dies nur nach sehr einfachen und constanten Raum- oder Volumverhältnissen. Das Volum der sich hierdurch bildenden Verbindung steht ebenfalls zu der Summe der in Verbindung getretenen Volumina in einem einfachen Verhältniß, d. h. es ist entweder gleich der Summe der Volumina der Bestandtheile, oder es ist immer um einen einfachen Bruchtheil davon kleiner; mit andern Worten, das Gesammt-Volum der Bestandtheile hat sich immer um einen einfachen Bruchtheil bei der Verbindung verdichtet.

So verbinden sich z. B.:

1 Vol. Stickgas mit 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Stickoxydgas.
1 Vol. Chlorgas mit 1 Vol. Wasserstoff zu 2 Vol. Chlorwasserstoff.
1 Vol. Quecksilber mit 1 Vol. Chlorgas zu 1 Vol. Chlorquecksilber.
2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Wasser.
1 Vol. Stickgas mit 3 Vol. Wasserstoff zu 2 Vol. Ammoniakgas.
1 Vol. Arsenikgas mit 3 Vol. Sauerstoff zu 1 Vol. arsenige Säure.
1 Vol. Schwefelgas mit 3 Vol. Chlorgas zu 3 Vol. Chlorschwefel.
1 Vol. Schwefelgas mit 6 Vol. Wasserstoff zu 6 Vol. Schwefelwasserstoff.
1 Vol. Phosphorgas mit 6 Vol. Wasserstoff zu 4 Vol. Phosphorwasserstoff.
1 Vol. Schwefelgas mit 9 Vol. Sauerstoff zu 6 Vol. Schwefelsäure.

Eine andere wichtige Erfahrung, welche das oben ausgesprochene Gesetz wesentlich unterstützt, ist: Die specifischen Gewichte der sich mit einander verbindenden Gase oder dampfförmigen Körper drücken zugleich die Gewichtsverhältnisse aus, in denen sich diese Körper mit einander vereinigen.

Geht man hierbei von dem specifischen Gewicht des Sauerstoffs = 1,1026 als Einheit aus und setzt es = 100, so ergibt sich, daß die specifischen Gewichte entweder zugleich die auf den Sauerstoff bezogenen Aequivalente oder

Atomgewichte ausdrücken, oder doch zu diesen in einem sehr einfachen Verhältniß stehen, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

	Specifisches Gewicht.		Atomgewicht, Aequivalent.		Verhältniß.
Sauerstoff . . .	100	—	100	—	1 : 1
Wasserstoff . . .	6,24	—	6,24	—	1 : 1
Stickstoff	88,53	—	88,53	—	1 : 1
Chlor	221,31	—	221,31	—	1 : 1
Brom	489,15	—	489,15	—	1 : 1
Jod	789,75	—	789,75	—	1 : 1
Phosphor . . .	392,29	—	196,14	—	2 : 1
Arsenik	940,08	—	470,04	—	2 : 1
Schwefel	603,48	—	201,16	—	3 : 1
Quecksilber . . .	632,90	—	1265,80	—	1 : 2

Die einfachen Beziehungen der Volumverhältnisse zu den specifischen Gewichten veranlaßten mehrere Chemiker, namentlich Berzelius, mit Rücksicht auf die Atomtheorie anzunehmen, daß gleiche Volumina der Gase einfacher Stoffe bei denselben äußern Umständen auch eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten. Hieraus ergibt sich dann weiter ganz einfach, daß die specifischen Gewichte der gasförmigen Grundstoffe deren Atomgewichten proportional sind, und daß sich das wirkliche Gewicht der Atome aus dem specifischen Gewichte der Gase direkt ableiten läßt. Da sich nun, wie aus Seite 38 hervorgeht, 1 Vol. Sauerstoff mit 2 Vol. Wasserstoff zu Wasser vereinigt, so nehmen diese Chemiker folgerichtig auch an, daß das Atom Wasser aus 1 Atom Sauerstoff und 2 Atom Wasserstoff bestehe. Aehnliche Verhältnisse beobachtet man bei dem Stickstoff, bei dem Chlor, Brom, Jod und Fluor. Man war deßhalb geneigt, das Atomgewicht dieser genannten Grundstoffe, und in Uebereinstimmung damit auch das des Phosphors, Antimons und Arseniks nur halb so groß, als das Mischungsgewicht oder Aequivalent dieser Körper anzunehmen. Aber die Ermittelung der specifischen Gewichte der Gase einiger festen Grundstoffe, namentlich des Schwefels, des Phosphors, Quecksilbers u. s. w., hat in der neueren Zeit, wie dies obige Tabelle zeigt, ergeben, daß die Proportionalität der Atom- und specifischen Gewichte keineswegs für alle Körper richtig sei und somit auch der eben ausgesprochene Satz keine gesetzmäßige Gültigkeit habe.

Aus dem Umstand, daß sich bis jetzt die Mehrzahl der Elemente nicht in den Gaszustand überführen läßt, ergibt sich für die Volumtheorie der Mangel, das Atomgewicht für viele Elemente nicht direct berechnen zu können; und wie sie aus diesem Grunde keiner exacten Durchführung fähig ist, so verliert sie auch noch durch die mancherlei Ausnahmen, welche die wenigen, bis jetzt untersuchten gasförmigen Körper zeigen, sehr an Werth. Nichts desto weniger kann sie oft mit dem größten Vortheil zur Bestimmung des Atomgewichts und der Zusammensetzung gasförmiger Körper benutzt werden, namentlich ist dies bei solchen flüchtigen organischen Körpern der Fall, welche keine feste Verbindung mit andern von bestimmtem chemischen Charakter eingehen. Wir werden in der organischen Chemie ausführlicher hierauf zurückkommen.

Atomvolum. Mit den im Vorhergehenden besprochenen Beziehungen des specifischen Gewichts zu den Aequivalent- und Volumverhältnissen der Körper steht noch eine andere Thatsache in innigem Zusammenhang, welche erst in neuerer Zeit, namentlich auch für die flüssigen und festen Körper, durch die schönen Arbeiten von Persoz, Kopp und Schröder entdeckt und weiter verfolgt wurde.

Da die Aequivalent- oder Atomgewichte lediglich die Gewichtsverhältnisse ausdrücken, unter welchen sich die Körper mit einander verbinden, so müssen wir, um gleichzeitig eine Vorstellung von dem Raume zu erhalten, welchen diese Aequivalentmengen einnehmen, das Verhältniß des specifischen Gewichts zu dem Atomgewicht untersuchen. Verhalten sich die Atomgewichte zweier Körper, wie A : B, ihre specifischen Gewichte, wie a : b, so verhalten sich die Volumina, welche durch jene Atomgewichte A und B erfüllt werden, wie $\frac{A}{a} : \frac{B}{b}$. Diese Quotienten drücken also die relativen Volumina aus, welche denjenigen Mengen verschiedener Substanzen entsprechen, die den Mischungs- und Atomgewichten proportional sind; man hat sie mit dem Namen specifisches Volum, Aequivalentvolum, Moleculvolum oder noch allgemeiner Atomvolum belegt.

Das Atomvolum eines Körpers findet man also, indem man mit dem specifischen Gewicht eines Körpers in dessen Atomgewicht dividirt. Das Atomvolum einiger gasförmiger Körper ist daher schon genügend durch die Seite 39 mitgetheilte Tabelle ausgedrückt; dort handelte es sich um die Vergleichung der Atome, welche einen gleichen Raum einnehmen, hier hingegen um den Raum, welchen eine gleich große Zahl von Atomen erfüllt. Das Atomvolum des Schwefels ist hiernach $^1/_3$, während das des Sauerstoffs 1 ist; das Schwefelatom hat in Gasgestalt ein dreimal so geringes Volum, als das Sauerstoffatom. Da nun die zusammengesetzten gas- oder dampfförmigen Körper sich meist mit den gasförmigen Grundstoffen in der angeführten Beziehung ganz gleich verhalten, so kann man sich hier auch so ausdrücken: die Atomvolume gasförmiger Körper sind entweder gleich groß, oder stehen in einem einfachen Verhältniß zu einander.

Man hat sich bemüht, in ganz ähnlicher Weise das Atomvolum der festen und flüssigen Körper zu ermitteln. Hat sich hierdurch auch keine solche einfache Gesetzmäßigkeit, wie sie hinsichtlich der Atomvolume der gasförmigen Grundstoffe außer allem Zweifel gesetzt ist, ergeben, so sind doch überraschende Uebereinstimmungen und Beziehungen dabei zum Vorschein gekommen. So haben z. B. Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt (auf das Atomgew. des Sauerstoffs = 100 bezogen) das übereinstimmende Atomvolum von ungefähr 44, Iridium, Osmium, Palladium, Platin, Rhodium, Titan und Zink von ungefähr 58; beim Molybdän und Wolfram ist es 69, beim Schwefel und Selen 101. Bei andern stehen die Atomvolume in einem sehr einfachen Verhältniß zu einander; so ist das des Goldes 64, das des Silbers 2 . 64 = 128 u. s. w.

Die zu einer und derselben Gruppe gehörigen Elemente zeichnen sich meist durch eine gewisse Uebereinstimmung in ihrem chemischen Verhalten aus, die sicher noch schärfer hervortreten würde, wenn es möglich wäre, das Atomvolum der Körper unter übereinstimmenden äußern Verhältnissen zu untersuchen. So ändert sich das specifische Gewicht der Körper mit jeder Temperaturdifferenz, folglich auch das Atomvolum.

Eine der interessantesten Beziehungen des Atomvolums ist die zum Isomorphismus. - Es hat sich nämlich mit der größten Gewißheit ergeben, daß alle zusammengesetzten Körper, welche gleiche Krystallgestalt zeigen, auch gleiches Atomvolum haben. Die äquivalenten Gewichtsmengen der einzelnen Stoffe, welche die isomorphen Körper constituiren, nehmen nach dem Begriff des Atomvolums gleiche Räume ein, oder ihre specifischen Gewichte verhalten sich wie ihre Atomgewichte. Es würde aber falsch sein, wenn man aus gleichem Atomvolum auf gleiche Gestaltung schließen wollte; es ist dies nur da der Fall, wo auch eine Uebereinstimmung in der chemischen Zusammensetzung, d. h. in der ganzen chemischen Constitution des Körpers statt hat. Daß aber auch die äquivalenten Gewichtsmengen selbst einer und derselben Substanz verschiedenen Raum einnehmen können, geht aus der Erscheinung des Dimorphismus bestimmt hervor.

Der Zusammenhang des Isomorphismus mit dem Atomvolum ist so innig, daß sich derselbe in interessanter Weise auch noch bei Körpern verfolgen läßt, welche bei ähnlicher chemischer Constitution nicht ganz gleiches, sondern nur annäherndes Atomvolum haben. In solchen Fällen weichen nämlich die Krystallformen bei genauen Messungen ebenfalls etwas von einander ab, was um so bedeutender wird, je mehr sich die chemische Mischung und damit das Atomvolum ändert, wie solches leicht dadurch eintritt, daß ein Körper durch einen andern in der Verbindung ersetzt wird. Da nun die Aenderung der Temperatur auch sofort eine Aenderung des specifischen Gewichts und somit auch des Atomvolums der Körper zur Folge hat, so können diese kleinen Veränderungen der Krystallform auch durch Temperaturwechsel hervorgerufen werden. Wahrscheinlich findet hierin die von Mitscherlich beim Erwärmen vieler Krystalle beobachtete Winkelveränderung ihre Erklärung.

Was die Beziehungen betrifft, in welchen das Atomvolum der festen oder flüssigen Verbindungen zu dem Atomvolum deren Bestandtheile steht, so sind diese bis jetzt nur höchst unvollständig ermittelt worden. Für das Atomvolum der festen Körper ist die wichtigste hierher gehörige Regelmäßigkeit die, daß, wenn man von dem Atomvolum analoger Verbindungen die Atomvolume eines ihrer Bestandtheile abzieht, für das Atomvolum des andern gemeinsamen Bestandtheils in vielen Fällen ein gleicher Rest übrig bleibt.

Zieht man z. B. von dem Atomvolum des Kupferoxyds = 76, des Zinkoxyds = 91 das Atomvolum des Kupfers = 44, und des Zinks = 59 ab, so erhält man 76 — 44 = 32 und 91 — 59 = 32.

Die Nothwendigkeit, die Atomvolume der Körper bei solchen Temperaturen zu vergleichen, bei welchen die Wärme gleiche Wirkung auf dieselben ausübt,

erleichtert wesentlich die Untersuchung für alle die Flüssigkeiten, welche sich ohne Zersetzung in Dampf verwandeln lassen. Da die Dämpfe bei den Temperaturen ihrer Siedepunkte gleiche Spannung haben, so können wir diese in jeder Beziehung als correspondirende Temperaturen ansehen.

Die Versuche für solche Körper haben die Regel ergeben: daß einer gleichen Differenz in der Zusammensetzung auch eine gleiche Differenz in dem Atomvolum entspricht. So bestehen z. B. folgende Körper aus

		Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
Holzgeist . .	aus	2 Aeq.	4 Aeq.	2 Aeq.
Alkohol . .	„	4 „	6 „	2 „
Amyloxydhydrat	„	10 „	12 „	2 „

Zieht man die Formel des Holzgeists von der des Alkohols und Amyloxydhydrats ab, so ergibt sich bei dem Alkohol die Differenz von 2 Kohlenstoff und 2 Wasserstoff, und bei dem Amyloxydhydrat die 4mal so große Differenz, von 8 Kohlenstoff und 8 Wasserstoff. Vergleicht man nun die Zahlen 529, 777 und 1541, welche die gefundenen Atomvolume des Holzgeistes, des Alkohols und des Amyloxydhydrats ausdrücken, so differiren diese zwischen Holzgeist und Alkohol um $777 - 529 = 248$, und zwischen Holzgeist und Amyloxydhydrat um $1541 - 529 = 1012 = 4 : 253$ (oder nahezu $4 . 248$). Wir sehen, daß in diesen Verbindungen einer gleichwerthigen Differenz in der Zusammensetzung, eine entsprechende Differenz in den Atomvolumen correspondirt. Man kann also hieraus folgern, daß das Atomvolum eines Elements in verschiedenen Verbindungen unter den angeführten Umständen gleich groß ist. Es findet dies noch Unterstützung darin, daß isomere Verbindungen (verschiedene Eigenschaften bei gleicher Zusammensetzung) gleiches Atomvolum besitzen, und daß man wahrgenommen hat, daß, sobald die Summe der Elemente zweier Verbindungen die Zusammensetzung eines dritten Körpers ausdrückt, auch die Summe der Atomvolume der zwei Verbindungen gleich dem Atomvolum dieses dritten Körpers ist.

Die Zusammensetzung des Alkohols wird ausgedrückt durch die Summe der Elemente des Aethers und des Wassers. Das Atomvolum des Alkohols ist gefunden zu 777, das des Aethers zu 664 und das des Wassers zu 117; $664 + 117 = 781$, welche Zahl also sehr nahe mit der für das Atomvolum des Alkohols direkt gefundenen (777) übereinstimmt.

Wie schon früher angedeutet wurde, kann man leicht das specifische Gewicht einer Verbindung rückwärts aus dem Atomvolum oder aus dem Aequivalent derselben und aus dem specifischen Gewicht und dem Aequivalent einer anderen Verbindungsstufe der nämlichen Elemente berechnen. So ist z. B. das Aequivalent des Zinnoxyduls $= 835$, das des Zinnoxyds $= 935$, das specifische Gewicht des letzteren 6,9. Mithin liefert uns die Proportion $935 : 835 = 6{,}9 : x$; $x = 6{,}16$ als berechnetes specifisches Gewicht des Zinnoxyduls, während man es durch den Versuch zu 6,66 gefunden hat, was aber sicher zu hoch ist, indem es nur schwer gelingt, das Zinnoxydul rein zu erhalten.

Sehr häufig lassen sich die Aequivalente durch Wägung genauer bestimmen, als die specifischen Gewichte, weßhalb man meistens die specifischen Gewichte der dampfförmigen Körper aus den Aequivalenten berechnet, wie denn überhaupt die Lehre von den Atomvolumen uns werthvolle Mittel an die Hand gibt, Aufschluß über Zusammensetzung und chemische Constitution, namentlich organischer Verbindungen, zu erhalten.

Thermische Aequivalente. Eine andere noch hierher gehörige, gesetzmäßige Beziehung der Aequivalente zu den physikalischen Eigenschaften der Elemente ist die zu der Wärmecapacität derselben. Unter specifischer Wärme oder Wärmecapacität der Körper versteht man bekanntlich die relative Wärmemenge, welche nöthig ist, um eine bestimmte Gewichtseinheit dieses Körpers von 0—100° C. zu erwärmen. Um die Zahlen, welche diese Wärmemengen ausdrücken, vergleichbar zu machen, hat man sie auf die Wärmecapacität einer gleichen Gewichtseinheit Wasser bezogen und diese = 1 gesetzt. Dulong, Petit und später namentlich Regnault fanden bei der Vergleichung der Aequivalente und der Wärmecapacitäten vieler einfachen Stoffe, besonders bei vielen Metallen, daß die Wärmecapacitäten in umgekehrtem Verhältniß zu den chemischen Aequivalenten stehen, oder anders ausgedrückt: daß die Produkte ihrer Wärmecapacitäten in das Aequivalent eine constante Zahl geben. Diese dadurch erhaltenen Produkte stimmen nicht genau, sondern nur annähernd überein, so daß diese Constante keine ganz exacte Zahl ist, sondern nach den bis jetzt vorgenommenen Bestimmungen zwischen 38,5 und 43,0 variirt; so ist z. B. die Wärmecapacität des Schwefels = 0,2026, das Aequivalent desselben (auf den Sauerstoff bezogen) = 200, mithin ist in diesem Fall die Constante 200 . 0 , 2026 = 40,52. Es finden im Ganzen nur wenige Ausnahmen von dieser Regel statt, und auch diese verschwinden beinahe vollständig, wenn man die in der frühern Tabelle angenommenen Mischungsgewichte halbirt. Dieses gilt namentlich für Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, Phosphor, Arsenik, Kalium, Natrium, Silber 2c.

Die Wärmecapacität des Silbers ist z. B. 0,057, das Mischungsgewicht desselben 1350. Hiernach wäre die Constante 1350 . 0,057 = 76,96. Man muß also in diesem Fall die erhaltene Zahl halbiren $\frac{76,96}{2} = 38,48$, um die oben angegebene Constante zu erhalten, oder man muß das Mischungsgewicht des Silbers nur halb so groß, nämlich nur zu 675, annehmen.

Wollte man die specifische Wärme der Körper bei der Berechnung der Aequivalente zu Grunde legen, so würde dasselbe bei den genannten Körpern nur halb so groß ausfallen, und man müßte in der Zusammensetzung der Verbindungen dieser Körper doppelt so viele Aequivalente annehmen, als es nach der entwickelten Aequivalentenlehre geschieht. Es sind indessen nur einige Chemiker, welche bis jetzt diese thermischen Aequivalente bei der chemischen Berechnung und in chemischen Formeln benutzen.

Elektrochemische Theorie. Die Unzulänglichkeit, mit der die Atomtheorie und die aus derselben entsprungene Volumtheorie die mannichfachen Erscheinungen und das Wesen der chemischen Verbindung erklären, veranlaßte bald, nachdem man auf die vielen innigen Beziehungen und auf die große Analogie zwischen dem chemischen und elektrischen Verhalten der Körper aufmerksam geworden war, eine dritte chemische Theorie, die elektrochemische, zu gründen. Die Thatsachen, auf welche diese später zu entwickelnde Hypothese sich stützt, sind im Wesentlichen folgende: Bei jeder chemischen Verbindung findet ohne Ausnahme Elektricitätsentwickelung statt. — Chemische Verwandtschaft und Galvanismus werden nur durch unmittelbare Berührung erregt. — Die Ausgleichung der Elektricität sowohl, als jede chemische Verbindung ist von einer bestimmten Wärmeentwickelung, und bei einem höhern Grad derselben häufig auch von einer Lichterscheinung begleitet. — Wie die Wärme die chemische Anziehung in vielen Fällen unterstützt, so wirkt sie oft auch Elektricität erregend (Thermoelektricität). — Der elektrische Strom zerlegt die chemischen Verbindungen. — Ist derselbe schwach, so zerlegt er die zusammengesetzten in einfachere, ist er hinreichend stark, so scheidet er die festesten chemischen Verbindungen in ihre Grundstoffe. — Nur auf diesem Wege gelang es Davy, die Metalle der Alkalien und Erden aus ihren Verbindungen auszuscheiden.

Die Zersetzung der chemischen Verbindungen erfolgt nach dem von Faraday aufgefundenen Gesetz in der Weise, daß die Quantitäten der durch den elektrischen Strom in gleichen Zeiten aus einer Verbindung abgeschiedenen Stoffe, deren Aequivalenten proportional sind.

Die durch den elektrischen Strom aus einer Verbindung sich ausscheidenden einfachen Körper haben verschiedene elektrische Charaktere (sie sind positiv oder negativ elektrisch), und da gleichnamige Elektricitäten sich abstoßen, ungleichnamige dagegen sich anziehen, so scheiden sich dieselben deßhalb getrennt an den verschiedenen Polen aus.

Von diesen Thatsachen ausgehend, nimmt man nun an: Bei der Berührung ungleichartiger Körper wird zwischen der ihnen gleichzeitig innewohnenden positiven und negativen Elektricität in der Art eine elektrische Spannung erregt, daß die positive Elektricität des einen Stoffes die negative Elektricität des andern Stoffes bindet, während die negative Elektricität jenes und die positive Elektricität dieses Stoffes frei werden. Erreichen diese entgegengesetzten freien Elektricitäten eine gewisse Spannung, die um so größer ist, je ungleichartiger die in Berührung befindlichen Stoffe sind, so vereinigen sich bei hinreichender Beweglichkeit der Atome dieselben unter Wärme-, und häufig unter Lichtentwickelung. Die chemische Verbindung, welche hierbei erfolgt, ist also lediglich durch Ausgleichung der entgegengesetzten Elektricitäten bewirkt worden, und die begleitenden Wärme- und Lichterscheinungen der chemischen Verbindung sind demnach nur die Wärme- und Lichtentwickelung der elektrischen Ausgleichung.

Da man sich nun nach dem Faraday'schen Gesetz vorstellen kann, daß

die Aequivalente Gewichtsmengen ausdrücken, die gleich viel Elektricität enthalten, so müssen die Elemente sich genau in dem Verhältniß ihrer Aequivalente anziehen, wobei die in derselben befindlichen freien Elektricitäten durch ihre Vereinigung das Zusammenhalten der Aequivalentmengen bedingen.

Die chemische Zerlegung der Verbindungen durch den elektrischen Strom erfolgt hiernach dadurch, daß die Bestandtheile der Verbindung den starken anziehenden und abstoßenden Wirkungen kräftiger Elektricitäten ausgesetzt sind.

Der elektropositive oder elektronegative Charakter, den alle Körper bei dieser Zerlegung durch den elektrischen Strom zeigen, bleibt sich aber nicht unter allen Umständen gleich. Es kann ein Element aus einer Verbindung sich einmal an dem positiven Pol ausscheiden und also den negativen Charakter besitzen, während es aus einer andern Verbindung sich am negativen Pol ausscheidet und also den elektropositiven Bestandtheil der Verbindung bildet.

Um diese Zustände der zusammengesetzten Körper erklären zu können, nimmt Berzelius in Uebereinstimmung mit Erdmann an, daß jedes Atom, in Berührung mit einem andern, einen mehr oder weniger mächtigen, polarisch elektrischen Zustand annehme, d. h. daß eine der beiden darin befindlichen Elektricitäten vorherrsche. Wird ein solcher Körper, in dem die negative Elektricität oder, was dasselbe ist, der negative Pol prävalirt, dem elektrischen Strom ausgesetzt, so wird derselbe sich vorherrschend am positiven Pol ausscheiden.

Berzelius hat sich bemüht, alle einfachen Stoffe, je nachdem sie bei der angeführten Zerlegung einen mehr elektropositiven oder elektronegativen Charakter zeigen, oder je nachdem der eine oder der andere Pol in ihnen vorherrscht, in eine Reihe, die s. g. elektrische Spannungsreihe, zu ordnen. Dieselbe ist an ihren beiden Endpunkten durch den unter allen Umständen elektronegativen Sauerstoff und das elektropositive Kalium begrenzt. Die zwischen beiden liegenden Elemente folgen, je nach der Verbindung, in der sie sich befinden, das eine Mal der Anziehung des positiven Pols (Anode), das andere Mal der des negativen Pols (Kathode).

(—)	Tantal.	Gold.	Uran.
Sauerstoff.	Niobium.	Osmium.	Cer.
Schwefel.	Pelopium.	Iridium.	Thorium.
Selen.	Titan.	Platin.	Zirkonium.
Stickstoff.	Kiesel.	Rhodium.	Aluminium.
Fluor.	Wasserstoff.	Ruthenium.	Didym.
Chlor.		Palladium.	Lanthan.
Brom.		Quecksilber.	Erbium.
Jod.		Silber.	Terbium.
Phosphor.		Kupfer.	Yttrium.
Arsenik.		Wismuth.	Beryllium.
Chrom.		Zinn.	Magnesium.
Vanadin.		Blei.	Calcium.
Molybdän.		Cadmium.	Strontium.
Wolfram.		Kobalt.	Baryum.
Bor.		Nickel.	Lithium.
Kohlenstoff.		Eisen.	Natrium.
Antimon.		Zink.	Kalium.
Tellur.		Mangan.	(+)

Im Allgemeinen ist diese vorstehende Reihe so geordnet, daß in einer Verbindung das in der Reihe vorhergehende Element das negativ (—) elektrische und das in der Reihe folgende das positiv (+) elektrische Element der Verbindung ist. Je entfernter zwei Elemente von einander in dieser Reihe liegen, um so größer ist ihre elektrische Spannung, ihr elektrischer Gegensatz, ihre chemische Verwandtschaft. Da auch den zusammengesetzten Körpern meist ein bestimmter elektrischer Charakter eigen ist, so sind nach dieser Theorie allein polare Gegensätze die Ursache aller chemischen Verbindung, und es erklärt dies, warum wir fast nur binäre Verbindungen in der unorganischen Chemie kennen.

Wenn gleich die elektrochemische Theorie bei dem heutigen Stand der Wissenschaft keiner vollständigen Durchführung mehr fähig ist und selbst auffallende Widersprüche in sich darbietet und gegen das Wesen der Affinität die chemische Verwandtschaft der Elektricität gänzlich subordinirt, so finden durch dieselbe so viele wichtige Erscheinungen und Beziehungen der chemischen Verbindungen eine so einfache und zugleich genügende Erklärung, daß wir in Ermangelung jeder vollständigen und exacten Theorie dieselbe zum leichtern Verständniß der chemischen Gesetze beibehalten und mit jeder neuen Erfahrung noch weiter auszubauen suchen.

Chemische Nomenclatur. Bei dem Reichthum von chemischen Verbindungen, welche wir in der unbelebten, sowie in der belebten Natur theils fertig gebildet antreffen, theils durch chemische Prozesse täglich künstlich erzeugen, wurde bald das Bedürfniß fühlbar, die chemischen Verbindungen mit rationellen und systematischen Namen zu belegen, durch welche sowohl ihre Zusammensetzung, als auch ihre wesentlichsten Eigenschaften ausgedrückt würden. Ist dieser Weg in der neuern Zeit auch allgemein angebahnt, so ist die chemische Nomenclatur doch noch voll von alten, zum Theil widersinnigen Namen, oder so überladen mit neuen Synonymen, daß es förmlich das Studium der Chemie erschwert. Wir werden deßhalb in Folgendem nur die rationelle Bezeichnung wählen und nur in einigen wichtigen Fällen die Synonyme zufügen.

Eintheilung der Elemente. Die 60 einfachen Stoffe haben die Chemiker nach ihren äußern Eigenschaften in 2 Hauptabtheilungen getrennt, in Metalle und Metalloide (Nichtmetalle, Ametalle). Aber selbst diese zwei Hauptgruppen sind nicht scharf begrenzt, und es werden je nach Ansicht der Chemiker einige Elemente, wie Selen, Tellur, Arsenik und Antimon, das eine Mal zu den Metallen, das andere Mal zu den Metalloiden gerechnet.

Säuren, Basen, Salze, Hydrate. Indem wir die Regeln angeben, nach welchen die zahllosen Verbindungen der einfachen Stoffe benannt werden, haben wir zugleich eine Anzahl Beziehungen zu erklären, welche zum Theil als Basis dieser Regeln dienen, oder doch damit im Zusammenhang stehen.

Wir haben früher mitgetheilt, daß, wenn man den elektrischen Strom auf eine chemische Verbindung wirken läßt, dieselbe zerlegt wird und zwar durch einen schwachen Strom zunächst in ihre entfernteren Bestandtheile, durch einen

stärkern dagegen in ihre Elemente. Dieses gilt namentlich von den Salzen, den Verbindungen einer Säure mit einer Basis. Bei dieser Zerlegung eines Salzes durch den elektrischen Strom scheidet sich der basische Bestandtheil stets an dem negativen Pol, die Säure dagegen an dem positiven Pol der Säule aus. Nach der elektrochemischen Theorie ist daher die Säure der elektronegative, die Basis der elektropositive Bestandtheil der Verbindung. Ist hiernach der Gegensatz zwischen dem Charakter der Säure und Basis auch schon ganz bestimmt ausgesprochen, so gibt es auch viele chemische Kennzeichen, welche diese Verschiedenheit zwischen Säure und Basis noch fernerhin ausdrücken. So färben die im Wasser löslichen Säuren die blauen Pflanzenfarben, z. B. Lackmustinktur, roth (saure Reaktion), während die Lösung der Basen diese rothe Farbe wieder in die blaue umwandelt (basische oder alkalische Reaktion). Die violette Farbe des Georginen- oder Veilchensyrups wird durch Säuren hellroth gefärbt, durch Basen grün; das Curcumagelb wird von Säuren nicht verändert, von Basen aber gebräunt.

Am vollständigsten wird der Gegensatz zwischen Säuren und Basen jedoch dadurch bezeichnet, daß sie zusammen Salze erzeugen und dabei die sauren und basischen Eigenschaften gegenseitig vernichten, sich neutralisiren. Es gibt deßhalb eine große Klasse von Verbindungen, welche weder durch den sauren, noch durch den basischen Charakter ausgezeichnet sind und neutrale oder indifferente Verbindungen genannt werden. Zu ihnen gehört die größte Zahl der Salze (neutrale Salze); es werden häufig wohl auch noch Körper dazu gezählt, welche keinen erkenntlichen sauren oder basischen Charakter haben, ohne gerade ausgesprochene Salze zu sein. Solche Stoffe kommen namentlich viel in der organischen Natur vor. (Es ist jedoch besser, „neutral" für die Salze allein anzuwenden, und „indifferent" für die bezeichnete andere Klasse von Körpern zu benutzen.)

Bei der Betrachtung der elektrischen Spannungsreihe (S. 45) haben wir gesehen, daß die Grundstoffe untereinander verglichen, gerade wie die Basen und Säuren, eine elektropositive oder elektronegative Beschaffenheit zeigen, daß aber dieser positive oder negative Charakter keineswegs absolut ist, sondern sich lediglich auf die Combination oder Stellung bezieht, in welche das eine oder das andre Element gerade gebracht wird. Ganz ähnlich diesem Verhalten der Grundstoffe gibt es Körper, die gegen starke Säuren sich wie eine Basis, und gegen Basen sich wie eine Säure verhalten. Zu diesen Körpern ist vor allen das Wasser zu rechnen. Dasselbe geht sowohl mit den Säuren, als mit den Basen feste Verbindungen ein, ohne jedoch deren sauere oder basische Eigenschaften zu neutralisiren. Diese Verbindungen des Wassers nennt man Hydrate, z. B. Kalihydrat, Schwefelsäurehydrat 2c.

Oxyde. Von allen Verbindungen der Körper unter einander sind die des Sauerstoffs am zahlreichsten und am genauesten bekannt. Sie umfassen alle Körper, mit Ausnahme des sehr schwierig isolirt darzustellenden Fluors, und

sind deßhalb besonders für eine systematische und consequente Nomenclatur geeignet.

Die Verbindungen der einfachen Stoffe mit Sauerstoff nennt man sämmtlich Oxyde. Dieselben sind je nach der Natur des mit dem Sauerstoff verbundenen Körpers und je nach dem Verhältniß, in welchem sie zu einem Oxyd zusammengetreten, von basischem, neutralem oder sauerem Charakter. Die neutralen und basischen Sauerstoffverbindungen nennt man speciell Oxyde; sie sind bei den Metalloiden selten, oder fehlen nach der Ansicht einiger Chemiker ganz, sehr häufig dagegen bei den Metallen.

Bildet ein Element mit dem Sauerstoff mehrere solche basische Oxyde, so heißt das sauerstoffärmste Oxydul, das sauerstoffreichste Oxyd. Unter Sesquioxyd versteht man dasjenige Oxyd, welches $1^1/_2$ mal so viel Sauerstoff enthält, als das Oxyd.

Die neutralen Oxyde heißen Suboxyd und Superoxyd (Hyperoxyd). Ersteres enthält weniger Sauerstoff, als das basische Oxyd. Das Suboxyd muß erst Sauerstoff aufnehmen, das Superoxyd Sauerstoff abgeben, um die Rolle einer Säure übernehmen zu können. Bioxyd (Doppeloxyd) ist die Verbindung von zwei basischen Oxyden; so ist der Magneteisenstein z. B. eine Verbindung von Eisenoxydul mit Eisenoxyd. Die Sauerstoffmengen, welche in einer solchen Oxydationsreihe mit einem Element verbunden sind, stehen in einem einfachen Verhältniß zu einander.

Der Grundstoff, welcher mit dem Sauerstoff verbunden ist, oder überhaupt der elektropositive Stoff einer jeden binären Verbindung, heißt Radikal. Unter Reduktion versteht man die Trennung eines Radikals vom Sauerstoff (häufig aber auch dessen Trennung von einem vorzugsweise elektronegativen Element, Chlor, Schwefel u. s. w.)

Die sauren Oxyde nennt man Sauerstoffsäuren oder schlechthin Säuren; sie werden vorzugsweise von den Metalloiden gebildet.

Da man früher der Ansicht war, daß die einfachen Stoffe höchstens zwei Oxydationsstufen bilden könnten, so fügte man zur Bezeichnung der sauerstoffreichsten das Wort Säure an den Namen des säurebildenden Elements, z. B. Schwefelsäure, und schaltete zur Bezeichnung der sauerstoffärmeren Säure noch zwischen beide Namen die Sylbe ige ein, z. B. schwefelige Säure. Später wurden aber bei einigen Körpern noch mehr als zwei sauere Verbindungsstufen des Sauerstoffs entdeckt, wodurch man veranlaßt war, die angeführte Nomenclatur der Sauerstoffsäuren dahin zu erweitern, daß man für solche Säuren, die noch weniger Sauerstoff enthalten, als die bis dahin angenommenen, die Vorsylbe „Unter“, und für solche, die mehr Sauerstoff enthalten, als die höchste Säure, die Vorsylbe „Ueber“ beifügte.

Ein Metall, das Mangan, bildet fünf Oxydationsstufen und ein Doppeloxyd, die folgende Namen führen: Manganoxydul, Manganoxydoxydul, Manganoxyd, Mangansuperoxyd, Mangansäure und Uebermangansäure. Ein anderes Beispiel bietet das Chlor dar, das in fünf Verhältnissen mit dem Sauerstoff

zusammentritt und damit fünf Säuren bildet: die unterchlorige Säure, chlorige Säure, Unterchlorsäure, Chlorsäure und Ueberchlorsäure.

Für die Nomenclatur der Salze (Sauerstoffsalze) gilt die einfache Regel, den Namen der Säure mit dem der Basis in der Weise zu combiniren, daß die Säure der Basis vorangesetzt wird; man sagt also: schwefelsaure Salze, überchlorsaure Salze, schwefelsaures Eisenoxydul u. s. w. Säuren und Basen treten aber auch häufig in mehrfachem Verhältniß zusammen, so daß sie außer neutralen Salzen noch basische und saure Salze bilden, je nachdem Basis oder Säure in denselben überwiegt. Man geht hierbei von den s. g. neutralen Salzen aus und versteht unter diesen, ganz abgesehen von der Reaktion auf Pflanzenfarben, ein solches, in welchem so viele Aequivalente Säure oder Aequivalente des elektronegativen Bestandtheils mit einer Basis verbunden sind, als diese Basis Aequivalente des Sauerstoffs oder des der Säure und Basis gemeinschaftlichen elektronegativen Elementes enthält. So sind z. B. schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Eisenoxyd beide neutrale Salze, aber das Oxydsalz reagirt sauer; das erstere besteht aus 1 Aeq. Eisenoxydul (1 Aeq. Eisen und 1 Aeq. Sauerstoff) und 1 Aeq. Schwefelsäure (1 Aeq. Schwefel mit 3 Aeq. Sauerstoff); das zweite enthält dagegen auf 1 Aeq. Eisenoxyd (2 Aeq. Eisen und 3 Aeq. Sauerstoff) 3 Aeq. Schwefelsäure ꝛc. Basische Salze sind nun solche, welche mehr Basis als die entsprechende, neutrale Verbindung enthalten, und saure solche, in denen mehr Säure als in den zugehörigen neutralen Salzen anwesend ist. Wie man diese Salze am gewöhnlichsten zu bezeichnen pflegt, werden einige Beispiele am besten erläutern. Das neutrale schwefelsaure Kali nennt man: einfach-schwefelsaures Kali, dasjenige, welches noch einmal so viel Säure enthält: saures schwefelsaures Kali, oder doppelt schwefelsaures Kali oder zwiefach schwefelsaures Kali. Enthält das Salz nicht zweimal, sondern nur anderthalbmal so viel Säure, als das neutrale Salz, wie z. B. beim kohlensauren Natriumoxyd, so sagt man: anderthalb kohlensaures Natriumoxyd, und in analoger Weise für noch saurere Salze: dreifach, vierfach u. s. w. saure Salze. In gleicher Weise verfährt man bei den basischen Salzen, indem man das Verhältniß angibt, in welchem die Säurequantität in den basischen Salzen zu derjenigen in den neutralen Salzen steht, und sagt also: drittel essigsaures Bleioxyd oder auch dreibasisch essigsaures Eisenoxyd u. s. f.

Bei einigen der s. g. mehrbasischen Säuren, wie z. B. der Phosphor- und Arseniksäure, finden jedoch andere Verhältnisse statt, so daß man für diese besonderen Fälle von der eben angegebenen Regel abstrahirt. Wir werden bei den betreffenden Säuren darauf zurückkommen.

Sättigungscapacität. Vergleicht man in den neutralen Salzen die Sauerstoffmenge der Säure und Basis genauer, so findet man, daß hier ein einfaches Verhältniß stattfindet, das ganz unabhängig von den elektropositiven Bestandtheilen der Basis ist und sich bei allen neutralen Salzen einer und derselben Säure gleich bleibt. Dieses Gesetz ist das der Sättigungscapacität

der Säuren. Die Sättigungscapacität einer Säure kann daher durch einen Bruch oder eine Zahl ausgedrückt werden. Der Bruch $^1/_3$ drückt z. B. in diesem Sinne aus: Die Sauerstoffmenge einer Basis, welche hinreicht, eine Säure, etwa die Schwefelsäure, zu einem neutralen Salz zu sättigen, beträgt genau $^1/_3$ der Sauerstoffmenge der Säure. Bezieht man die Sättigungscapacität auf eine ganz bestimmte Menge Säure, gewöhnlich auf 100 Gewichtstheile, so ist sie durch eine ganze Zahl ausgedrückt. 100 Theile Schwefelsäure enthalten 60 Theile Sauerstoff; mit diesen 100 Theilen Schwefelsäure verbinden sich nun 118 Kaliumoxyd, oder 191 Bariumoxyd, oder 279 Bleioxyd, zu neutralen schwefelsauren Salzen; 118 Kaliumoxyd, 191 Bariumoxyd oder 279 Bleioxyd enthalten alle übereinstimmend 20 Theile Sauerstoff. Die Sättigungscapacität der Schwefelsäure ist also 20.

Da das Aequivalent der Schwefelsäure (Sauerstoff = 100) 500 ist, so wird für den angeführten Fall die Sättigungscapacität der Schwefelsäure durch die Proportion $500 : 100 = 100 : x$ ausgedrückt. Man findet daher die Sättigungscapacität einer Säure einfach dadurch, daß man mit ihrem Aequivalent in 10000 dividirt.

Doppelsalze. Viele Salze vereinigen sich, unter günstigen Verhältnissen zusammengebracht, zu s. g. Doppelsalzen. Dieselben enthalten meistens eine Säure gemeinschaftlich, aber verschiedene Basen, seltener verschiedene Säuren bei einerlei Basis, und am seltensten verschiedene Säuren und verschiedene Basen. Beispiele sind der Alaun (schwefelsaures Kali mit schwefelsaurer Thonerde), der Borax-Weinstein (borsaures Natron und weinsteinsaures Kali) u. s. w.

In den sauren Salzen ist meist der Antheil Basis, welche die darin enthaltene Säure zu einem neutralen Salz neutralisiren würde, durch Wasser ersetzt. Man kann deßhalb die sauren Salze als Doppelsalze ansehen, und es wäre das saure schwefelsaure Kali hiernach schwefelsaures Kali mit schwefelsaurem Wasser.

Die im Vorhergehenden gegebene Definition und Nomenclatur der Basen, Säuren und Salze kann jedoch nicht durchgreifend angewandt werden. Es ergab sich nämlich lange nach eingeführtem Gebrauch der Nomenclatur für die Sauerstoffverbindungen, daß noch andere Körper, als der Sauerstoff, in ganz analoger Weise, wie dieser, sowohl mit Metalloiden, als auch mit Metallen Verbindungen eingehen, welche entweder den Charakter der Basen, oder den der Säuren an sich tragen und sich wie die entsprechenden Sauerstoffverbindungen zu Salzen aller Art vereinigen können. Diese Körper sind Schwefel, Selen, Tellur. Auch bei ihnen unterscheidet man saure und basische Verbindungen und nennt sie Sulfo-, Seleno-, Tellurobasen oder Sulfo-, Tellurosäuren. Aus der Vereinigung solcher Basen und Säuren entstehen dann die Schwefel-, Selen- und Tellursalze, oder, um Irrthümer zu vermeiden, die Sulfo-, Seleno-, Tellurosalze. Eine saure Verbindung der Art liefert z. B. der Kohlenstoff mit dem Schwefel (Schwefel-

kohlenstoff), der sich leicht mit den Sulfobasen zu Salzen vereinigt, welche man Sulfocarbonate nennt. Bei der Nomenclatur dieser Salze wird stets der Name der Schwefelbase der der Säure vorangesetzt; man sagt also z. B. Kaliumsulfocarbonat.

Die hier abgehandelten vier Klassen von Salzen bilden wegen ihrer analogen Constitution eine gemeinschaftliche Gruppe, die man Amphidsalze nennt.

Um die zahlreichen Verbindungen, welche die übrigen Metalloide unter sich oder mit den Metallen bilden, zu bezeichnen, verbindet man die Namen der zusammengetretenen Elemente zu einem und setzt hierbei den elektronegativen Bestandtheil stets voran, sagt also: Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Chlorschwefel u. s. w.; (bei den Verbindungen der Metalle mit den Metalloiden steht daher der Name des letztern stets voran, man sagt also) Schwefelblei, Chlorsilber u. s. w. Finden hierbei mehrfache Verbindungsverhältnisse statt, so drückt man dieses Verhältniß durch die Benennungsweise aus und sagt z. B. einfach Schwefeleisen, anderthalb Schwefeleisen, zweifach Schwefeleisen u. s. w.

Von den Verbindungen der Metalloide mit Wasserstoff sind mehrere starke Säuren, so z. B. Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Schwefelwasserstoff. Man hat deßhalb diese Verbindungen Wasserstoffsäuren genannt. Der Wasserstoff spielt jedoch in diesen Verbindungen nicht die Rolle, wie der Sauerstoff in den Sauerstoffsäuren, indem dieser darin als elektronegativer Bestandtheil auftritt. Diejenigen Metalloide, welche mit dem Wasserstoff die Wasserstoffsäuren bilden, gehen mit den Metallen binäre Verbindungen ein, welche in ihren physikalischen Eigenschaften, und selbst in vielen chemischen Eigenschaften, besonders bei Gegenwart von Wasser, so sehr mit den Sauerstoffsalzen übereinstimmen, daß man nicht umhin kann, auch diese binären Verbindungen als Salze zu betrachten, namentlich da zu denselben der Typus aller Salze, das Kochsalz (Chlornatrium), gehört; diese Klasse von Salzen nennt man Haloidsalze. Die Metalloide, welche mit den Metallen zu solchen salzartigen Verbindungen zusammentreten, heißen Haloide oder Salzbilder; es sind Chlor, Brom, Jod und Fluor, welchen sich noch zwei zusammengesetzte Körper, s. g. zusammengesetzte Radikale, das Cyan und Schwefelcyan, anreihen. Aehnlich wie die meisten Metalle mit dem Sauerstoff mehrere Oxyde liefern, so bilden dieselben auch mit den Haloiden mehrere den Oxyden entsprechende Verbindungen. Die am wenigsten Haloid enthaltenden bezeichnet man durch die Endsylbe ür, die mehr davon enthalten, durch die Sylbe id, z. B. Chlorür, Cyanür, und Chlorid, Cyanid.

Die Sauerstoffbasen können sich also nicht direkt mit den Wasserstoffsäuren verbinden, sondern es findet hierbei stets ein Austausch der Bestandtheile statt, indem das Metall des Oxyds sich mit dem Salzbilder zu einem Haloidsalz vereinigt, während der Sauerstoff des Oxyds mit dem Wasserstoff der Säure Wasser bildet.

Eine große Anzahl von Salzen nimmt bei ihrer Ausscheidung aus einer wässerigen Lösung eine ganz bestimmte Menge Wasser auf, dessen Menge bei einem und demselben Stoffe unter gleichen äußern Umständen stets dieselbe bleibt. Dieses Wasser nennt man Krystallwasser. Dasselbe kann in den meisten Fällen ohne die weitere Zusammensetzung des Salzes zu alteriren, theilweise oder ganz abgeschieden werden. Man hat daher nicht allein wasserfreie und wasserhaltige Salze zu unterscheiden, sondern auch solche mit mehr oder weniger Krystallwasser. Die Menge des Krystallwassers steht immer in einem einfachen Aequivalentverhältniß zu der Menge des wasserfreien Salzes. Die Krystallgestalten dieser verschieden gewässerten Salze weichen von einander ab, und es ist daher der Krystallwassergehalt ebenso wesentlich für die Gestalt der Salze, als die übrigen Bestandtheile des Salzes selbst.

In der Schmelzhitze verbinden sich viele Metalle mit einander und geben die s. g. Legirungen. Diese Verbindungen geschehen oft nach vielfachen stöchiometrischen Verhältnissen, was man daran erkennt, daß viele Metalle nach verschiedenen aber bestimmten Verhältnissen mit einander verbunden, mehrere krystallisirte Legirungen geben. In den Fällen, wo man keine Krystallisationstendenz in der Legirung wahrnimmt, ist in der Regel eins der Metalle im Ueberschuß anwesend, in welchem dann eine stöchiometrisch zusammengesetzte, für sich krystallisirbare Legirung aufgelöst ist.

Das Quecksilber vereinigt sich mit manchen Metallen, wie Blei, Zinn, Silber, Gold u. a. m. schon in der Kälte. Diese Verbindungen nennt man Amalgame, auch sie krystallisiren leicht, wie z. B. das in der Natur schön krystallisirt vorkommende Silberamalgam; das Blindwerden der Spiegel rührt von einer Krystallisation des Zinnamalgams her.

Chemische Zeichen und chemische Formel. Um die zahllosen chemischen Verbindungen einfacher bezeichnen zu können, hat man den 61 Elementen Zeichen gegeben, wie sie auf der Seite 33 mitgetheilten Tabelle der chemischen Aequivalente angeführt sind, und hierzu die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Namen gewählt. In den Fällen, wo mehrere Elemente gleiche Anfangsbuchstaben haben, wird zur Verhütung von Verwechslung noch ein zweiter kleiner Buchstabe dem Anfangsbuchstaben hinzugefügt. Um jedoch mit Hilfe dieser Zeichen nicht allein die Bestandtheile einer chemischen Verbindung angeben, sondern auch die Gewichtsverhältnisse, in welchen die einzelnen Grundstoffe zusammengetreten sind, auf das Bestimmteste ausdrücken zu können, bezeichnen zugleich diese Symbole eine ganz bestimmte Menge und zwar das Aequivalent oder Mischungsgewicht der Grundstoffe. Solche Zeichenausdrücke, welche die Zusammensetzung der complicirtesten Verbindungen höchst einfach darstellen, nennt man chemische Formeln. Dieselben lassen sich sofort in Zahlenwerthe übersetzen, was für die stöchiometrischen Rechnungen von dem größten Werthe ist. Die Formel HCl drückt also eine Verbindung von Chlor mit Wasserstoff aus,

sie drückt aber auch zugleich aus, daß in dieser Verbindung 35,5 Chlor mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff verbunden sind.

Um ein mehrfaches Aequivalent eines Elements in einer Verbindung auszudrücken, hängt man dem Zeichen rechts unten die entsprechende Zahl klein an. Schwefelsäure besteht aus einem Aequivalent Schwefel und 3 Aeq. Sauerstoff, die Formel der Schwefelsäure ist SO_3. Die Formel Fe_2O_3 ist die des Eisenoxyds; sie drückt aus, daß im Eisenoxyd 2 Aeq. Eisen mit 3 Aeq. Sauerstoff verbunden sind. Da viele Chemiker Aequivalent- und Atomgewicht als ganz gleich bedeutend annehmen, halbe Atome aber der Voraussetzung der Atomtheorie widerstreiten, so wendet man in chemischen Formeln niemals Bruchtheile an, schreibt also nicht $FeO_{1\frac{1}{2}}$, ungeachtet dadurch dasselbe Verhältniß, wie durch die Formel Fe_2O_3 bezeichnet wird. Besteht ein Körper aus zwei oder mehreren binären Verbindungen, so verbindet man diese meist durch das Zeichen (+), oder nur durch einen Punkt, z. B. $KO + SO_3$ oder $KO.SO_3$. Kommen von einer dieser Verbindungen mehrere Aequivalente auf einmal vor, so setzt man vor das Zeichen der Verbindung die entsprechende Zahl und schreibt also z. B.. $Fe_2O_3 + SO_3$. Man ist übereingekommen, bei der Bildung der chemischen Formeln das Zeichen des electropositiven Stoffs stets voran zu setzen. Da unter allen chemischen Verbindungen die des Sauerstoffs und die des Schwefels die zahlreichsten sind, so hat man die Uebereinkunft getroffen, für diese Verbindungen in den Formeln dadurch eine Vereinfachung einzuführen, daß man das Aequivalent Sauerstoff, welches mit einem andern Element verbunden ist, durch einen Punkt bezeichnet, den man über das Zeichen des entsprechenden Elements setzt; enthält die Verbindung mehrere Atome Sauerstoff, so wird dies durch 2, 3, u. s. w. Punkte angedeutet. Nach dieser Bezeichnungsweise wird z. B. die Zusammensetzung des Eisenoxyduls durch $\dot{Fe}$, die des Eisenoxyduls durch $\ddot{Fe}_2$ ausgedrückt. In ganz analoger Weise verfährt man bei Schwefelverbindungen und bezeichnet das Aequivalent Schwefel durch (,), welches man ebenfalls über das Zeichen des mit dem Schwefel verbundenen Elements setzt.

Ist die chemische Formel eines Körpers lediglich der Ausdruck des direkten Versuchs, so nennt man sie eine empirische Formel. Man findet dieselbe aus der prozentischen Zusammensetzung, indem man die Prozentzahlen der einfachen Stoffe durch die betreffenden Aequivalente dividirt, und das Verhältniß der so gefundenen Werthe durch einfache ganze Zahlen ausdrückt. Die Salpetersäure besteht in 100 Theilen aus 25,93 Stickstoff und 74,07 Sauerstoff, dividirt man mit dem Aequivalent des Stickstoffs = 14 in 25,93 und mit 8 in 74,07, so erhält man die Zahlen 1,85 und 9,25, welche sich aber wie 1 : 5 verhalten. Die Salpetersäure enthält also auf 1 Aeq. Stickstoff 5 Aeq. Sauerstoff, ihre empirische Formel ist NO_5. Die Essigsäure besteht in 100 Theilen aus 40 Kohlenstoff, 6,67 Wasserstoff und 53,33 Sauerstoff; dividir man diese Zahlen durch die Mischungsgewichte des Kohlenstoffs = 6, des

Wasserstoffs = 1, und des Sauerstoffs = 8, so erhält man stets die Zahl 6,67. Die Essigsäure besteht daher aus gleichen Mischungsgewichten Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, ihre empirische Formel wird deßhalb durch CHO ausgedrückt. Das Verhältniß, wie sich die Essigsäure mit Basen zu Salzen vereinigt, und wie sich dieselbe aus dem Alkohol bildet, zwingt uns, das Mischungsgewicht der Essigsäure viermal so hoch anzunehmen und die Formel der Essigsäure $C_4H_4O_4$ zu schreiben. Diese Formel nennt man die rationelle Formel der Essigsäure.

Specieller Theil.

Metalloide.

Die 61 einfachen Stoffe hat man, wie bereits angeführt, in zwei Hauptgruppen abgetheilt, in Metalloide und Metalle. Die Metalloide sind in chemischer Beziehung dadurch ausgezeichnet, daß sie mit Sauerstoff keine eigentlichen basischen Oxyde, sondern vorzugsweise Säuren bilden und daß sie in Verbindung mit den Metallen stets den electronegativen Bestandtheil ausmachen. Wir rechnen zu den Metalloiden folgende 16:

1) Sauerstoff
2) Wasserstoff
3) Stickstoff

4) Schwefel
5) Selen
6) Tellur

7) Chlor
8) Brom
9) Jod
10) Fluor

11) Phosphor
12) Arsenik
13) Antimon

14) Bor
15) Kiesel

16) Kohlenstoff.

I. Gruppe: Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff.

Sauerstoff

Oxygenium. Lebensluft: O = 8 oder 100.

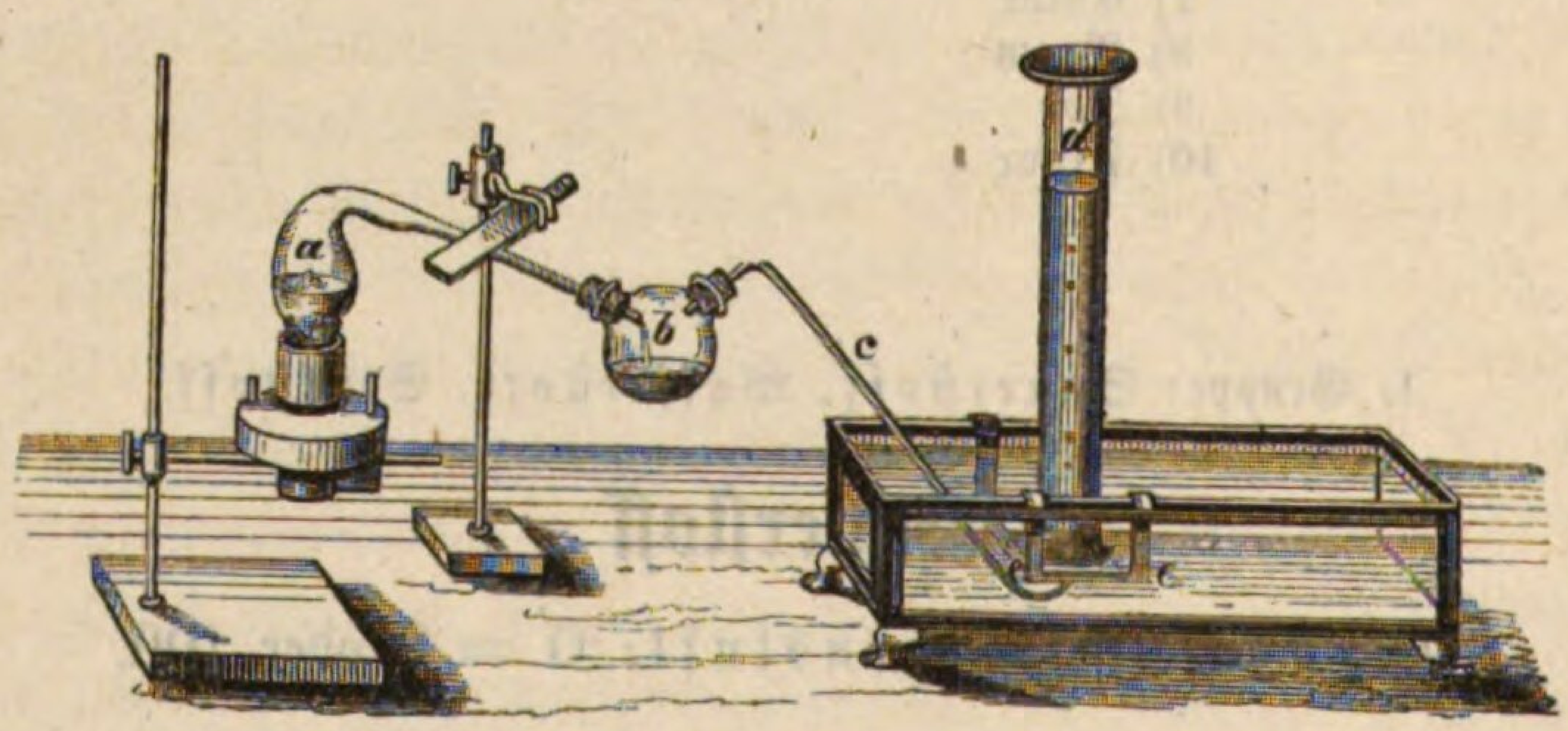
Unter allen einfachen Körpern ist der Sauerstoff der verbreitetste und wichtigste; man kann annehmen, daß über $1/3$ der ganzen Erde und von Allem, was auf und um ihr ist, aus Sauerstoff besteht. Er kommt in der Natur theils frei, wie in der Luft, theils gebunden, wie im Wasser vor. Die Luft enthält davon 21 Volumprozent, oder 23 Gewichtsprozente, das Wasser 89 Gewichtsprozente. Er ist die Ursache von vielen in der Natur vorgehenden Veränderungen der Körper. Das Leben der Thiere und Pflanzen ist an seine Existenz geknüpft.

Der Sauerstoff ist, wie sich aus den Eigenschaften der Luft ergibt, ein farb-, geruch- und geschmackloses permanentes Gas von 1,10563 spec. Gewicht (das der Luft = 1 gesetzt), so daß 1 Liter Sauerstoff bei 0° Temperatur und mittlerem Barometerstand von 28 Zoll Quecksilber, 1,4298 Gramm wiegt. Er wird nur in geringer Menge von Wasser absorbirt; bei 0° löst das Wasser ungefähr 0,05 seines Volums davon auf. Er ist dadurch ausgezeichnet, daß alle verbrennlichen Körper in ihm bei weitem leichter, lebhafter und mit viel höherer Temperatur brennen, als in der Luft;

so beginnt z. B. ein in der Luft nur höchst schwach glimmender Holzspahn, in Sauerstoff gebracht, in hellleuchtende Flammen auszuschlagen, ebenso brennt der sonst glimmende Zunder in Sauerstoff mit lebhafter Flamme. Ein durch brennenden Zunder oder auf sonst einem Weg bis zum schwachen Glühen erhitzter Eisendraht, in Sauerstoff gebracht, verbrennt darin unter heftigem Funkensprühen zu Eisenoxyd. Brennender Phosphor entwickelt im Sauerstoff einen dem Sonnenlicht ähnlichen Lichtglanz u. s. w.

Den Sauerstoff können wir nicht direct aus der Luft abscheiden, indem er sich darin aufs innigste mit Stickstoffgas gemengt befindet. Man stellt ihn am besten aus einigen seiner zahlreichen Verbindungen mit den schweren oder edlen Metallen dar, so z. B. aus Manganhyperoxyd (Braunstein), aus rothem Quecksilberoxyd oder aus sehr sauerstoffreichen Salzen, wie chlorsaures, salpetersaures, chromsaures Kali u. s. w. Alle diese Körper geben beim Erhitzen Sauerstoff ab, einige verlieren ihn dabei vollständig, wie das Quecksilberoxyd und das chlorsaure Kali; andere nur theilweise wie der Braunstein und der Salpeter. Um aus Quecksilberoxyd den Sauerstoff darzustellen, verfährt man wie folgt: Man bringt diesen rothen Körper in eine kleine schwer schmelzbare Retorte a (Fig. 1) und steckt diese mittelst eines luftdicht schließenden Korks in eine kleine

Fig. 1.



Vorlage b. In der andern Oeffnung (Tubulus) dieser Vorlage befestigt man ebenfalls mittelst eines Korks eine Gasleitungsröhre c, die so gebogen ist, daß ihr Ende unter das Niveau einer Wasserwanne taucht. Erhitzt man die Retorte mittelst einer sog. Argand'schen Spirituslampe allmälig bis zum schwachen Rothglühen, so zersetzt sich das Quecksilberoxyd in metallisches Quecksilber, welches sich theils im Hals der Retorte, theils in der Vorlage in einzelnen metallischen Tröpfchen verdichtet und in gasförmigen Sauerstoff, welcher zunächst die in dem Apparat befindliche Luft verdrängt und dann aus dem Ende der Gasleitungsröhre durch die Flüssigkeit in der Form von einzelnen Blasen entweicht. Sobald die atmosphärische Luft aus dem Apparat entwichen ist und man sich durch das Halten eines glimmenden Holzspahns vor das Ende der Gasleitungsröhre überzeugt hat, daß nur reines Sauerstoffgas ausströmt, so fängt man das Gas in einem mit Wasser gefüllten Cylinder d auf. Zu diesem Ende befindet sich in der Wasserwanne, etwa 1 Zoll unter dem Niveau des Wassers, eine kleine

mit mehreren Oeffnungen versehene Brücke e; sobald die Gasleitungsröhre unter einer dieser Oeffnungen endet und der mit Wasser gefüllte Cylinder darüber gestellt wird, steigt der Sauerstoff in einigen Blasen im Cylinder in die Höhe, während das Wasser unten abfließt, bis der Cylinder ganz mit Sauerstoff angefüllt ist, hierauf schließt man den Cylinder noch unter dem Wasser mit einer abgeschliffenen Glasplatte und kehrt ihn um. Soll der Sauerstoff längere Zeit aufbewahrt werden, so ist der eben angegebene Verschluß zu unvollkommen; man fängt ihn dann am besten in Glasflaschen auf, welche man durch einen Kork verschließt und den Hals in ein Gefäß mit Wasser stellt. Größere Quantitäten Sauerstoff stellt man wegen des hohen Preises des Quecksilberoxyds nicht aus diesem Präparat dar, sondern man braucht zu diesem Zweck am besten gemahlenen Braunstein; da derselbe zu seiner Zersetzung jedoch eine starke Rothglühhitze bedarf, so kann dieselbe nicht in Glasgefäßen vorgenommen werden, sondern man wendet dazu am besten eiserne Retorten, oder noch einfacher einen unten zugeschmiedeten Flintenlauf an; der Braunstein verliert hiebei ein Drittel seines ganzen Sauerstoffgehalts, welches 12,2 % vom Gewicht des ganzen Braunsteins beträgt, und verwandelt sich dabei in Manganoxydoxydul. $3\,MnO_2 = MnO + Mn_2O_3 + O_2$.

Eine sehr bequeme Darstellung des Sauerstoffs ist die aus chlorsaurem Kali; es bedarf nur, dasselbe in einer kleinen Glasretorte über der Spiritusflamme zu schmelzen, um es unter starkem Aufschäumen in Chlorkalium, welches als eine weiße Salzmasse in der Retorte zurückbleibt, und in entweichendes Sauerstoffgas zu zerlegen. Da die Chlorsäure 5 Aequivalente Sauerstoff enthält und das Aequivalent Sauerstoff des Kali bei dieser Zersetzung ebenfalls entweicht, so werden aus diesem Salz auf 1 Aequivalent Chlorkalium 6 Aequivalente Sauerstoff entwickelt, so daß das chlorsaure Kali beim Schmelzen über 39 % Sauerstoff liefert $KO\,.\,ClO_5 = KCl + O_6$. Die Entwicklung des Sauerstoffs aus dem chlorsauren Kali wird wesentlich beschleunigt, wenn man dasselbe vor dem Erhitzen mit soviel Braunstein mengt, daß das Salz in der Retorte nicht mehr schmilzt. Der Braunstein verliert hierbei seinen Sauerstoff nicht, sondern befördert die Entwicklung allein in Folge der dadurch bewirkten größern Theilung des Kalisalzes.

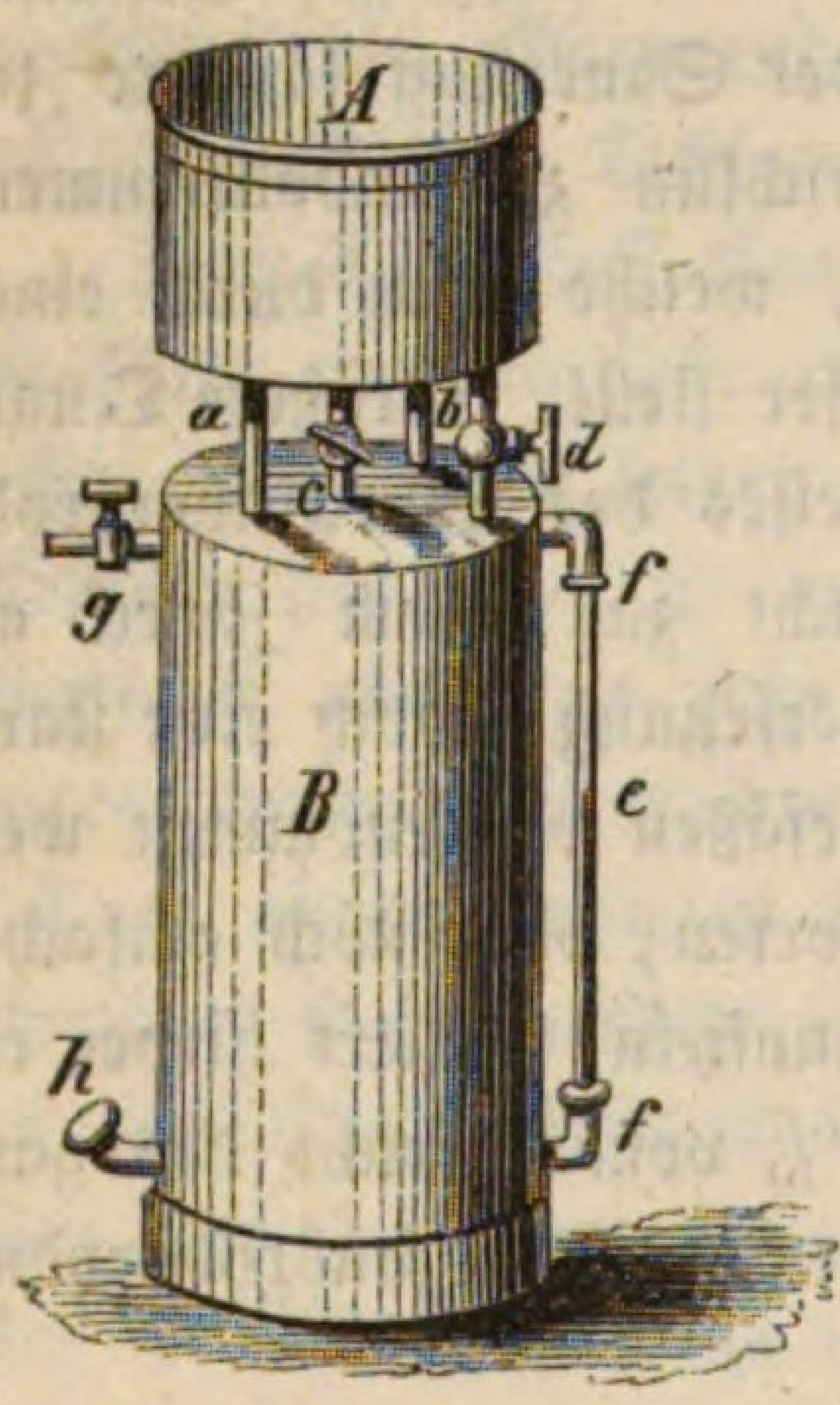
Erhitzt man Braunstein in einer Glasretorte mit concentrirter Schwefelsäure bis zu 300° C., so gibt der Braunstein die Hälfte seines Sauerstoffgehalts, das sind 18,3 % ab, indem die Schwefelsäure sich mit dem zurückbleibenden Manganoxydul zu löslichem schwefelsaurem Manganoxydul vereinigt. $MnO_2 + SO_3 + HO = MnO\,SO_3 + HO + O$.

Eine ebenfalls vortheilhafte Darstellungsweise ist die aus saurem chromsaurem Kali mittelst Schwefelsäure, indem man in einem Glasgefäß ein Aequivalent chromsaures Kali mit 4 Aequivalenten englischer Schwefelsäure erhitzt; der auf diese Weise dargestellte Sauerstoff ist sehr rein.

Da man zu vielen Versuchen größere Quantitäten Sauerstoff bedarf und eine continuirliche gleichmäßige Entwickelung des Sauerstoffes auf den angege-

benen Wegen schwierig ist, so fängt man den durch Glühen von Braunstein erhaltenen Sauerstoff in größeren von Kupfer oder Zinkblech construirten Reservoiren, s. g. Gasometern, auf. Ein solcher Gasometer besteht, wie Fig. 2 zeigt, aus zwei Abtheilungen A und B. Der offene kleinere Theil A steht mit dem untern größern geschlossenen Theil durch die vier Röhren a, b, c, d in Verbindung, a und b dienen nur als Stützen, c und d dagegen vermitteln die Communikation zwischen A und B. Die Röhre c mündet in den untern Boden des Gefässes A und in den obern Boden des Gefäßes B; d mündet auch im untern Boden von A, ist aber verlängert und reicht bis nahe an den untern Boden von B; e ist ein Glasrohr, welches in die Hülsen f f eingekittet ist und dazu dient, den Stand des Wassers in B beobachten zu können. Der Hahn g communicirt mit dem obern Theil von B, das weite, kurze, knieförmige, mit einer Schraube versehene Rohr h dagegen mit dem untern Theil von B. Um in diesen Apparat den Sauerstoff anzusammeln, füllt man ihn zuvor mit Wasser, indem man in das obere Gefäß A Wasser gießt, die Schraube bei h schließt, dagegen die Hähne c, d und g öffnet. Das Wasser fließt dann rasch durch e und d nach B ab, während die im Apparat befindliche Luft durch g entweicht. Ist so der Apparat mit Wasser gefüllt, so schließt man c, d und g und öffnet die Schraube von h. Da der ganze Apparat luftdicht geschlossen ist, so wird das Wasser in B durch die äußere Luft getragen und es kann hier kein Wasser ausfließen; man führt nun die vom Sauerstoffentwickelungsapparate kommende Gasleitungsröhre in h so weit ein, daß ihr Ende bis in B reicht. In dem Maße, als sich nun Sauerstoff entwickelt und in B ansammelt, fließt bei h das Wasser in ein untergesetztes Gefäß ab. Ist B mit Sauerstoff gefüllt, was man an e beobachten kann, so schließt man wieder h und bewahrt den Sauerstoff bis zum Gebrauche auf. Durch die angegebene Einrichtung eines solchen Gasometers kann man auf verschiedene Arten Gefäße mit Sauerstoff füllen und hat dabei die Geschwindigkeit des ausströmenden Gases ganz in der Gewalt. Oeffnet man den Hahn d, so wird das Wasser von A nach B fließen, oder doch auf das Gas in B eine bestimmte Spannung ausüben; öffnet man daher bei c, so steigt der Sauerstoff in Blasen durch das Wasser in A in die Höhe und man kann hier eine Glocke oder einen Cylinder schnell mit Gas füllen; öffnet man nicht c, sondern g, so strömt es hier aus, um entweder durch eine Spitze in eine Flamme geblasen, oder durch eine angefügte Röhre beliebig weiter fortgeleitet zu werden.

Fig. 2.



Der Sauerstoff vereinigt sich mit sämmtlichen einfachen Stoffen und liefert sehr zahlreiche Verbindungen. Geschieht diese Vereinigung unter Feuererschei-

nung, so nennen wir dies im gewöhnlichen Leben „verbrennen". Die Verbrennung ist daher stets ein Oxydationsproceß, welcher in der Natur meistens auf Kosten des Sauerstoffs der Atmosphäre vor sich geht. Es wird daher die Verbrennung eines Körpers sehr befördert, wenn ihm entweder reiner Sauerstoff oder ein vermehrtes Luftquantum zuströmt, wie solches z. B. bei vielen metallurgischen Arbeiten durch die Anwendung von Gebläsen, oder von hohen Schornsteinen geschieht. Dasselbe erreichen wir durch die Lampengläser unserer Lampen, oder durch das Löthrohr, womit wir die Flamme einer Lampe anfachen, um eine höhere Temperatur zum Schmelzen und Löthen zu erzeugen, u. s. w.

Der Sauerstoff wurde um das Jahr 1774 fast gleichzeitig von dem englischen Chemiker Priestley und einem damals in Schweden lebenden deutschen Chemiker, Scheele, entdeckt. Lavoisier nannte ihn Oxygenium (Oxygène), von ὀξυς sauer und γεννᾳειν erzeugen, weil er glaubte, daß derselbe der alleinige Säurenerzeuger sei. Da die Thiere und Pflanzen nicht ohne Sauerstoff existiren können und derselbe die Verbrennung unterhält, so nannte man ihn wohl auch Lebensluft, Feuerluft. —

Ozon. Schönbein bezeichnet mit diesem Namen den von ihm entdeckten, noch nicht vollständig isolirten, sehr wenig gekannten und überhaupt noch problematischen Körper, welcher durch den Blitz, durch den elektrischen Funken der Elektrisirmaschine, oder bei der Zerlegung des Wassers durch den galvanischen Strom erzeugt wird und sich durch einen, die Athmungswerkzeuge stark angreifenden, phosphorartigen Geruch auszeichnet. Das Ozon bleicht die Pflanzenfarben, zersetzt das Jodkalium und bläut dadurch den Jodkaliumkleister. Es tritt bei der Zerlegung des Wassers durch Elektricität besonders am positiven Pol auf, wonach es den Anschein hat, als ob dieser Körper stark elektronegativ sei. Chemisch erzeugt er sich durch Schütteln von Phosphor mit Wasser und Luft. Ozonisirte Luft verliert ihren Geruch durch viele Metalle, als Quecksilber, Zink, Eisen, Blei, ebenso durch Antimon, Arsenik und selbst durch Kohle. Durch Erhitzen wird der ozonisirte Sauerstoff in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt. Mit Schönbein und Berzelius übereinstimmend, nehmen jetzt die meisten Chemiker an, daß Ozon kein eigenthümlicher Grundstoff sei, sondern eine allotropische Modifikation des Sauerstoffs.

Wasserstoff

Hydrogenium H = 1 oder 12.

Der Wasserstoff ist ebenfalls einer der verbreitetsten Körper, kommt aber nirgends in der Natur frei vor, sondern nur in Verbindung. Er ist ein wesentlicher Bestandtheil der Pflanzen- und Thierstoffe und hat seinen Namen vom Wasser, welches 11 Gewichtsprozente davon enthält.

Der Wasserstoff gehört gleich dem Sauerstoff zu den permanenten Gasen, ist im reinen Zustande geruch-, geschmack- und farblos und der leichteste aller bis jetzt gekannten Körper; sein specifisches Gewicht beträgt 0,0692, er ist also 14,5 mal leichter, als die Luft. Der Wasserstoff ist in Berührung mit Luft oder reinem Sauerstoff sehr leicht entzündlich; außer durch einen mit Flamme brennenden Körper kann man seine Entzündung durch den elektrischen Funken oder durch einige poröse Körper, namentlich durch Platinschwamm, bewirken. Er brennt mit einer fahlen, sehr wenig leuchtenden Flamme, entwickelt aber dabei eine sehr hohe Temperatur, so daß eine dünne Platindrahtspirale in die Flamme gehalten, weißglühend wird und stark leuchtet. Von Wasser wird das Wasserstoffgas nur höchst wenig absorbirt. Da das Wasserstoffgas selbst brennbar ist, so kann es die Verbrennung nicht unterhalten, ebensowenig das Athmen der Menschen und Thiere, mit etwas Sauerstoff gemengt eingeathmet, erregt es Schläfrigkeit.

Das Wasserstoffgas stellen wir stets aus dem Wasser dar. Am einfachsten wird die Zerlegung des Wassers durch den elektrischen Strom bewirkt, man braucht nur die beiden Pole einer kräftigen galvanischen Säule unter Wasser, welches zur bessern Leitung mit etwas Schwefelsäure angesäuert ist, zu bringen, um so an beiden Polen eine lebhafte Gasentwicklung hervorzurufen. Das Gas, welches sich am negativen Pol ausscheidet, ist reines Wasserstoffgas, welches leicht aufgefangen werden kann. Die andern Methoden zur Darstellung des Wasserstoffs stimmen darin überein, daß man dem Wasser durch Hinzubringen anderer Körper seinen zweiten Bestandtheil, den Sauerstoff, entzieht und hierdurch den Wasserstoff in Freiheit setzt, welcher dann Gasgestalt annimmt und entweicht. Diese Zersetzung bewirken die Metalle der Alkalien (Kalium und Natrium) schon bei der gewöhnlichen Temperatur. Bringt man unter einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder, in dessen obern Theil sich etwas Wasser befindet und der in einer kleinen Quecksilberwanne durch Quecksilber abgesperrt ist, ein mit trockenem Löschpapier umwickeltes kleines Stückchen Natrium, so steigt das leichte Metall, welches durch das Umwickeln mit dem Papier vor Amalgamation geschützt ist, rasch in die Höhe und entwickelt, mit dem Wasser in Berührung gekommen, sofort lebhaft Wasserstoffgas, wodurch Wasser und Quecksilber rasch sinken, bis alles Natrium verschwunden ist. Das Natrium verbindet

sich hierbei mit dem Sauerstoff des Wassers zu Natriumoxyd, welches sich leicht in dem Ueberschuß von Wasser auflöst. Dieselbe Zerlegung erleidet das Wasser in der Rohglühhitze durch Eisen, Zink, Zinn. Diesen Versuch führt man am besten so aus, daß man einen Flintenlauf a (Fig. 3) mit Eisendrehspänen füllt, denselben in einem Ofen o in der Mitte stark glüht und dann aus der an dem einen Ende des Eisenrohrs angebrachten Retorte r Wasserdampf durch das Rohr leitet. Das Eisen zerlegt den Wasserdampf, verwandelt sich in Eisenoxyd, während durch die Gasleitungsröhre b Wasserstoff entweicht. Der gewöhnlichste Weg, Wasserstoff darzustellen, ist jedoch der, daß man eine zweihalsige Flasche a (Fig. 4) halb mit Wasser füllt und einige Stücke Eisen, oder

Fig. 3.

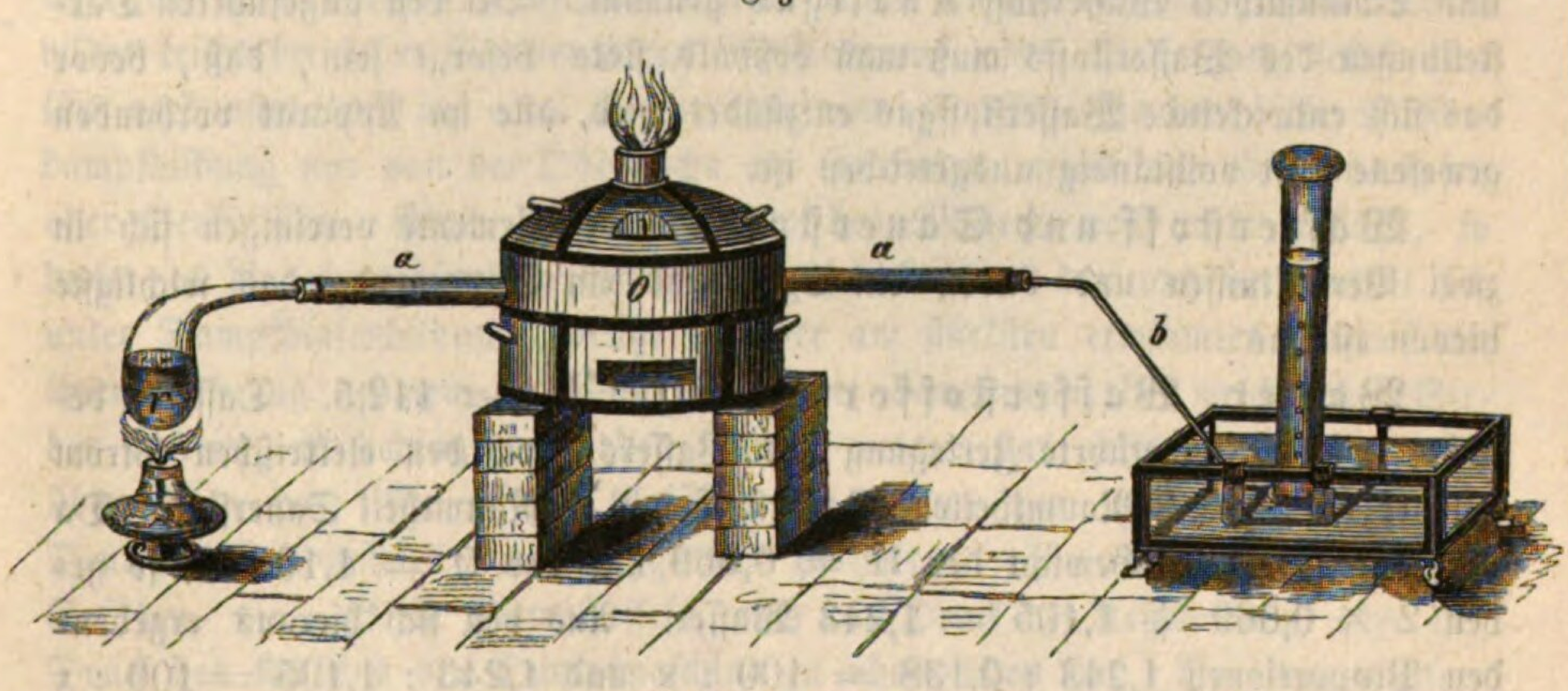


Fig. 4.



besser Zink (seiner größeren Reinheit wegen) hineinbringt, dann in die eine Oeffnung der Flasche mittelst eines Korks eine bis unter das Niveau des Wassers reichende s. g. Eingußröhre b luftdicht einsetzt und auf gleiche Weise in den andern Hals der Flasche eine Gasleitungsröhre c von der in der Figur angedeuteten Biegung befestigt. Gießt man nun durch b etwas Schwefelsäure zu dem Inhalt der Flasche, so beginnt sofort eine Wasserstoffentwicklung. Eisen oder Zink ist nicht im Stande, schon bei gewöhnlicher Temperatur die feste Verbindung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff im Wasser aufzuheben und sich in Eisenoxydul oder Zinkoxyd umzuwandeln; sobald aber Schwefelsäure noch hinzutritt, welche ihrerseits ein großes Bestreben hat, sich mit dem zu bildenden Eisenoxydul oder Zinkoxyd zu verbinden, so wird dadurch die chemische Anziehung oder chemische Verwandtschaft des Eisens oder Zinks zum Sauerstoff so vermehrt, daß jetzt die Zerlegung des Wassers erfolgt (vergl. S. 27).

Wird Wasserstoffgas in Luft angezündet, so verbrennt dasselbe auf Kosten

des Sauerstoffs der Luft. Wird Wasserstoff mit Luft oder reinem Sauerstoff gemengt, so erfolgt bei der gewöhnlichen Temperatur durchaus keine Verbindung der beiden gasförmigen Elemente; entzündet man aber ein solches Gemenge auf einem der angeführten Wege, so erfolgt eine heftige Detonation, indem jedes Wasserstofftheilchen in dem Gemenge den zu seiner Verbrennung nöthigen Sauerstoff vorfindet; es pflanzt sich mithin die Verbrennung rasch von einem Molecül zum andern fort. Hierdurch sowohl, als durch die dabei stattfindende sehr hohe Temperatur erklärt sich die Detonation als die Folge der starken Ausdehnung des gebildeten Wasserdampfs. Wegen dieser explosiven Eigenschaften eines solchen Gemenges hat man die Mischung von 1 Raumtheil Sauerstoff und 2 Raumtheil Wasserstoff **Knallgas** genannt. Bei den angeführten Darstellungen des Wasserstoffs muß man deßhalb stets besorgt sein, daß, bevor das sich entwickelnde Wasserstoffgas entzündet wird, alle im Apparat vorhanden gewesene Luft vollständig ausgetrieben ist.

Wasserstoff und Sauerstoff, beide Elemente vereinigen sich in zwei Verhältnissen und bilden ein Oxyd und ein Superoxyd, das wichtigste hievon ist das

Wasser, Wasserstoffoxyd. HO = 9 oder 112,5. Dasselbe besteht, wie die angeführte Zerlegung des Wassers durch den elektrischen Strom gelehrt hat, aus 2 Raumtheilen Wasserstoff und 1 Raumtheil Sauerstoff. Da nun das specifische Gewicht des H = 0,069 und des O = 1,105 ist, so geben 2 × 0,069 + 1,105 = 1,243 Wasser. Aus den sich hieraus ergebenden Proportionen 1,243 : 0,138 = 100 : x und 1,243 : 1,105 = 100 : x findet man, daß das Wasser in 100 Theilen aus 11,1 H und 88,9 O besteht.

Da der Wasserstoff bei seiner Verbrennung stets nur diese Oxydationsstufe, das Wasser erzeugt, so kann man auf diesem Wege leicht kleine Mengen von Wasser wieder rückwärts aus seinen Bestandtheilen darstellen. Zugleich erhellt daraus, daß bei der Verbrennung organischer Körper, namentlich der Brennmaterialien und Beleuchtungsmittel, unter den Verbrennungsprodukten stets Wasser auftritt. Ebenso bildet sich Wasser, wenn Wasserstoff über rothglühendes Eisenoxyd geleitet wird, indem der Sauerstoff des Eisenoxyds sich mit dem Wasserstoff verbindet, während metallisches Eisen zurückbleibt. Diesen Weg kann man bei vielen schweren Metalloxyden benutzen, um das in ihnen enthaltene Metall in ganz reinem Zustande zu erhalten.

Bei der Reduktion des Eisenoxyds durch Wasserstoff findet gerade der entgegengesetzte Prozeß statt, welcher beim Ueberleiten von Wasserdampf über glühendes Eisen vor sich geht, denn dort bildete sich (vergl. S. 61) Wasserstoff und Eisenoxyd. Es rührt dies im ersten Falle daher, daß Wasserstoff im Ueberschuß vorhanden ist und die Reduction des Metalls nur allmälig vorschreitet, so daß das reducirte Metall sich alsdann nur in einer Atmosphäre von Wasserstoff befindet.

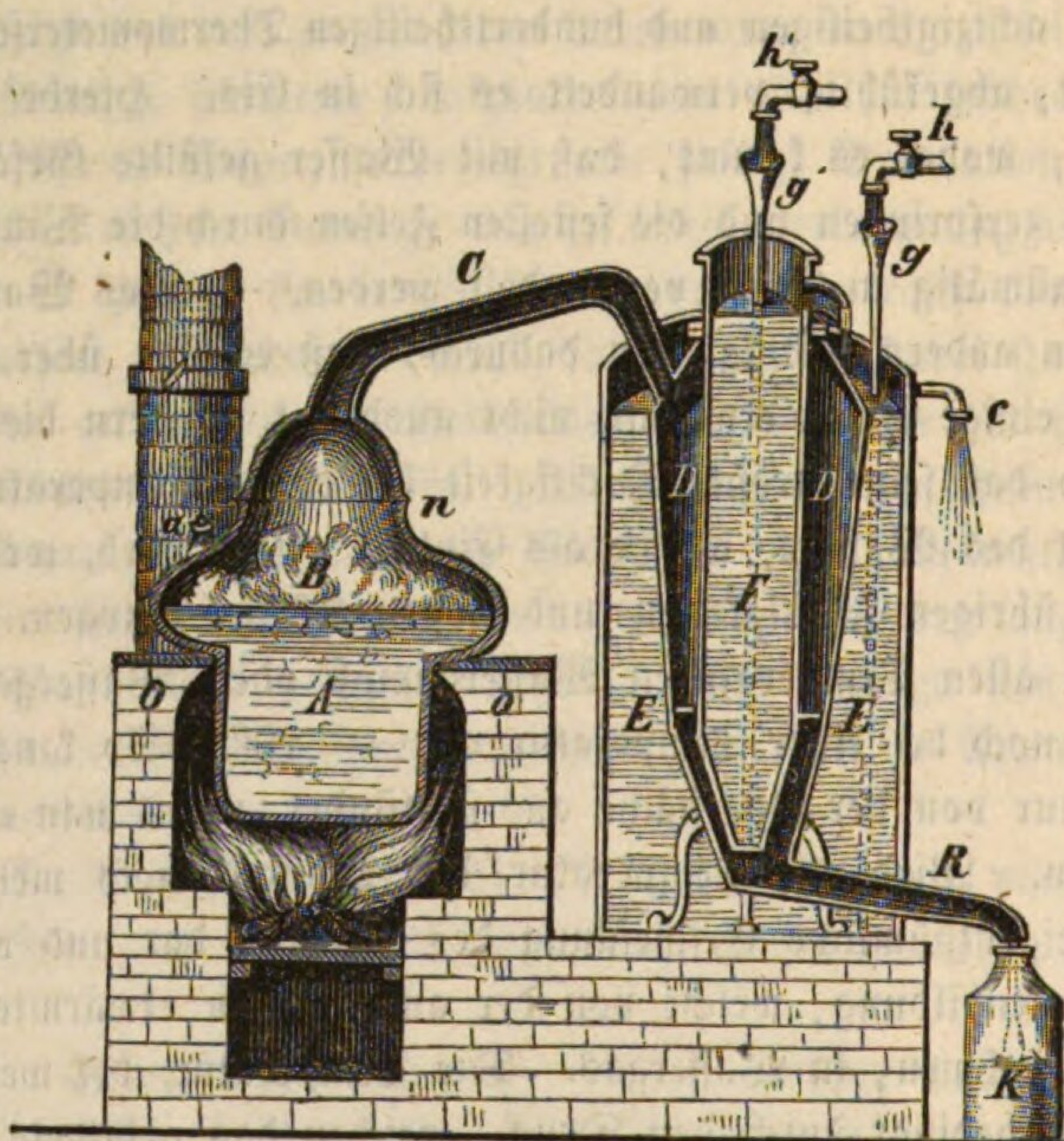
Das Wasser ist in reinem Zustande von fadem Geschmack, in dünnern Schichten farblos, in dickern tief grün-blau. Es nimmt, wie bekannt, leicht

alle drei Aggregatformen an. Unter seinen Erstarrungs- oder Gefrierpunkt, welcher bei der achtzigtheiligen und hunderttheiligen Thermometerscala den Nullpunkt bezeichnet, abgekühlt, verwandelt es sich in Eis. Hierbei dehnt es sich beträchtlich aus, woher es kommt, daß mit Wasser gefüllte Gefäße beim Gefrieren so leicht zerspringen und die festesten Felsen durch die Winterkälte häufig losgelöst und allmälig in Gruß verwandelt werden. — Das Wasser unterscheidet sich von den andern Flüssigkeiten dadurch, daß es sich, über seinen Erstarrungspunkt um einige Grade erwärmt, nicht ausdehnt, sondern bis zu + 4° zusammenzieht, so daß seine größte Dichtigkeit bei dieser Temperatur liegt. Auf diese Dichtigkeit des Wassers, welche als Einheit gesetzt wird, werden die Dichtigkeiten aller übrigen Flüssigkeiten und festen Körper bezogen. Das Wasser bildet leicht bei allen Temperaturen Wasserdampf oder Wassergas, selbst das Eis verdunstet noch bei einer Temperatur von — 10°. So lange die Wasserdampfbildung nur von der Oberfläche aus stattfindet, nennt man es Verdampfen oder Verdunsten. Wird die Temperatur des Wassers noch mehr erhöht, so bietet es die eigenthümliche Erscheinung des Siedens dar und verwandelt sich unter Dampfblasenbildung, welche von der am stärksten erwärmten Bodenfläche ihren Ausgang nehmen, in Wassergas. Die Temperatur, bei welcher das Sieden eintritt, ist bedingt durch den Druck, welchen das gebildete Wassergas zu überwinden hat. In offenen Gefäßen hat es nur dem gerade stattfindenden Druck der Atmosphäre das Gleichgewicht zu halten, während es in verschlossenen Gefäßen, wie z. B. in Dampfkesseln, noch den Druck der Kesselwände, oder den Druck des Kolbens der Dampfmaschine zu überwinden hat. Bei dem mittlern Druck der Atmosphäre von 28 Zoll Quecksilber siedet das Wasser bei 80° R. oder 100° C.

Das in der Natur vorkommende Wasser ist nie ganz rein; am reinsten ist das Regenwasser, welches nur geringe Mengen gasförmiger Stoffe aus der Luft gelöst enthält. Alles Quell- und Flußwasser ist mehr oder weniger beladen mit erdigen Bestandtheilen, welche demselben seinen verschiedenen Geschmack und seine verschiedenen Eigenschaften verleihen. Um es sowohl von den gasförmigen Stoffen, als auch von den gelösten Erdsalzen zu befreien, verwandelt man es in Dampf und condensirt diesen in reinen Gefäßen durch Abkühlung wieder zu Wasser.

Um größere Mengen von solchem destillirten Wasser zu erhalten, bedient man sich in den Laboratorien eines in (Fig. 5) dargestellten, den Destillationsapparaten der Branntweinbrennereien ähnlichen Apparats. A ist eine kupferne Blase, welche in dem von Backsteinen construirten und mit eiserner Deckplatte versehenen Ofen O eingesetzt ist. B ist der Deckel oder Helm, der gewöhnlich aus Zinn gefertigt wird und bei nn dicht in A einpaßt. Durch das aufwärtssteigende Rohr C steht der Helm in Verbindung mit dem gut verzinnten, kupfernen Kühlapparat D; dieser befindet sich in dem Kühlgefäß E, in welchem er von kaltem Wasser umgeben ist. Das Rohr R des Kühlapparates bildet das Ende des ganzen Destillationsapparates. Da das Wasser in E und F sich

Fig. 5.

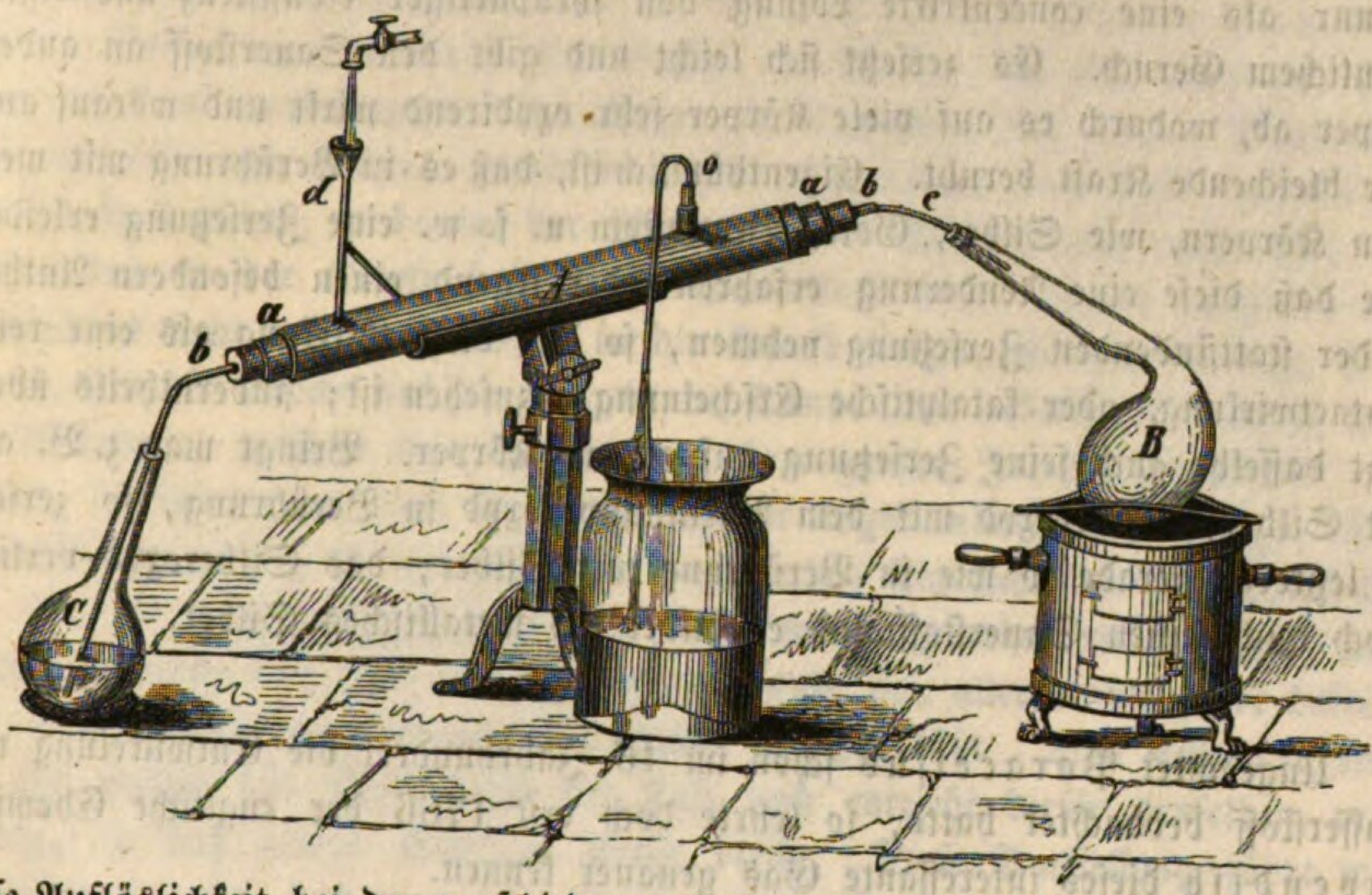


sehr bald erwärmt, so sind an dem Kühlfaß noch die Trichterröhren g und g' angebracht, durch welche aus h und h' fortwährend kaltes Wasser am Boden des Kühlfasses einströmt, während dasselbe erwärmt oben bei c wieder abfließt. In K sammelt sich alsdann das destillirte Wasser an. Um das allmälig verdampfende Wasser in der Blase leicht ersetzen zu können, dient die Oeffnung a. Die flüchtigen und gasförmigen Bestandtheile des Wassers, namentlich das Ammoniak, gehen mit den ersten Antheilen des Wasserdampfs über, weßhalb man diesen unreinen Theil stets gesondert auffängt. Dieser Apparat kann mit Vortheil zur Destillation aller der flüchtigen Flüssigkeiten benutzt werden, welche die genannten Metalle nicht angreifen.

Um kleinere Quantitäten Wasser oder solche Flüssigkeiten zu destilliren, welche die Metalle leicht angreifen, bedient man sich am besten der Liebig'schen Kühlröhre, Dieselbe besteht aus einem weiten Blechrohre A (Fig. 6), welches bei aa zwei Oeffnungen hat, die durch Korke verschlossen sind und durch welche die Glasröhre bb geht. Dieses steht durch ein kurzes Knierohr c mit der Retorte B, in welcher sich die zu destillirende Flüssigkeit befindet, in Verbindung. Um die in b sich verdichtenden Dämpfe gehörig abkühlen zu können, ist bei d eine kurze Trichterröhre, durch die man den Raum A leicht mit kaltem Wasser füllen kann. Das sich durch die Condensation der Dämpfe erwärmende Wasser steigt in der geneigten Röhre A in die Höhe und fließt beim Nachfüllen durch d bei o ab. Ist die Flüssigkeit sehr flüchtig, so stellt man das Gefäß C, in welchem sich die destillirte Flüssigkeit ansammelt, in ein weiteres, welches mit Wasser und Eisstücken, oder mit einem sog. Kältegemisch erfüllt ist.

Viele Gase werden von dem Wasser leicht aufgelöst, absorbirt. Es ist

Fig. 6.



diese Auflöslichkeit bei den verschiedenen Gasen sehr verschieden, und hängt außer von der Natur des Gases namentlich von der Temperatur des Wassers und dem Drucke ab, unter welchem das Gas absorbirt wird. Im Allgemeinen ist die Löslichkeit eines Gases in Wasser proportional dem bei der Absorption stattfindenden Drucke, so daß dasselbe Volum Wasser unter doppelt so großen Druckverhältnissen zwar auch dasselbe Volumen, aber das doppelte Gewicht eines Gases absorbirt.

Das chemisch reine Wasser hat das spec. Gewicht = 1 und ist 770mal schwerer als die atmosphärische Luft; ein preuß. Cubikfuß wiegt bei 18° C = 66 preußische Pfund, folglich ein Cubikzoll = 1²/₉ Loth. Das Liter Wasser = 1000 Cubikcentimeter wiegt 1000 Gramm = 1 Kilogramm.

Wasserstoffsuperoxyd HO_2 = 17 oder 212,5. Dieser interessante Körper, welcher doppelt soviel Sauerstoff als das Wasser enthält, läßt sich nicht unmittelbar aus seinen Elementen darstellen, sondern nur dadurch, daß man Wasser durch Zersetzung eines andern sauerstoffreichen Körpers, wie z. B. einiger Superoxyde, namentlich des Bariumsuperoxyds, höher oxydirt. Das Bariumsuperoxyd zersetzt sich ähnlich dem Braunstein (Mangansuperoxyd) beim Erwärmen mit Säuren in Sauerstoff und in ein Baryterdesalz. Bringt man daher feingeriebenes Bariumsuperoxyd mit Wasser und verdünnter Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) zusammen, so bildet sich, wie aus nachfolgendem Schema ersichtlich ist, Chlorbarium und Wasserstoffsuperoxyd.

Bariumsuperoxyd Ba ——— BaCl (Chlorbarium)
O
O
Chlorwasserstoffsäure H
Cl ——— HO_2 (Wasserstoffsuperoxyd)

oder

$$BaO_2 + HCl = BaCl + HO_2.$$

Es ist schwierig, das Wasserstoffsuperoxyd rein darzustellen. Man kennt es nur als eine concentrirte Lösung von syrupartiger Consistenz und eigenthümlichem Geruch. Es zersetzt sich leicht und gibt den Sauerstoff an andere Körper ab, wodurch es auf viele Körper sehr oxydirend wirkt und worauf auch seine bleichende Kraft beruht. Eigenthümlich ist, daß es in Berührung mit mehreren Körpern, wie Silber, Gold, Braunstein u. s. w. eine Zersetzung erleidet, ohne daß diese eine Aenderung erfahren oder irgend einen besondern Antheil an der stattfindenden Zersetzung nehmen, so daß diese Wirkung als eine reine Contactwirkung, oder katalytische Erscheinung anzusehen ist; anderntheils überträgt dasselbe auch seine Zersetzung auf andere Körper. Bringt man z. B. anstatt Silber, Silberoxyd mit dem Bariumsuperoxyd in Berührung, so zersetzt sich letzteres gerade so wie in Berührung mit Silber, das Silberoxyd verliert jedoch auch seinen Sauerstoff und es bildet sich metallisches Silber.

Ungeachtet Paracelsus schon im 16. Jahrhundert die Entwickelung von Wasserstoff beobachtet hatte, so lehrte doch erst 1766 der englische Chemiker Cavendish dieses interessante Gas genauer kennen.

Stickstoff

Nitrogenium N = 14 oder 175.

Außer in der atmosphärischen Luft, in welcher der Stickstoff frei vorkommt und über 79 Volumprozente beträgt, bildet er einen wesentlichen Bestandtheil vieler in der Natur vorkommenden Körper, die bald dem Mineralreich, bald der Pflanzenwelt, hauptsächlich aber dem Thierreich angehören.

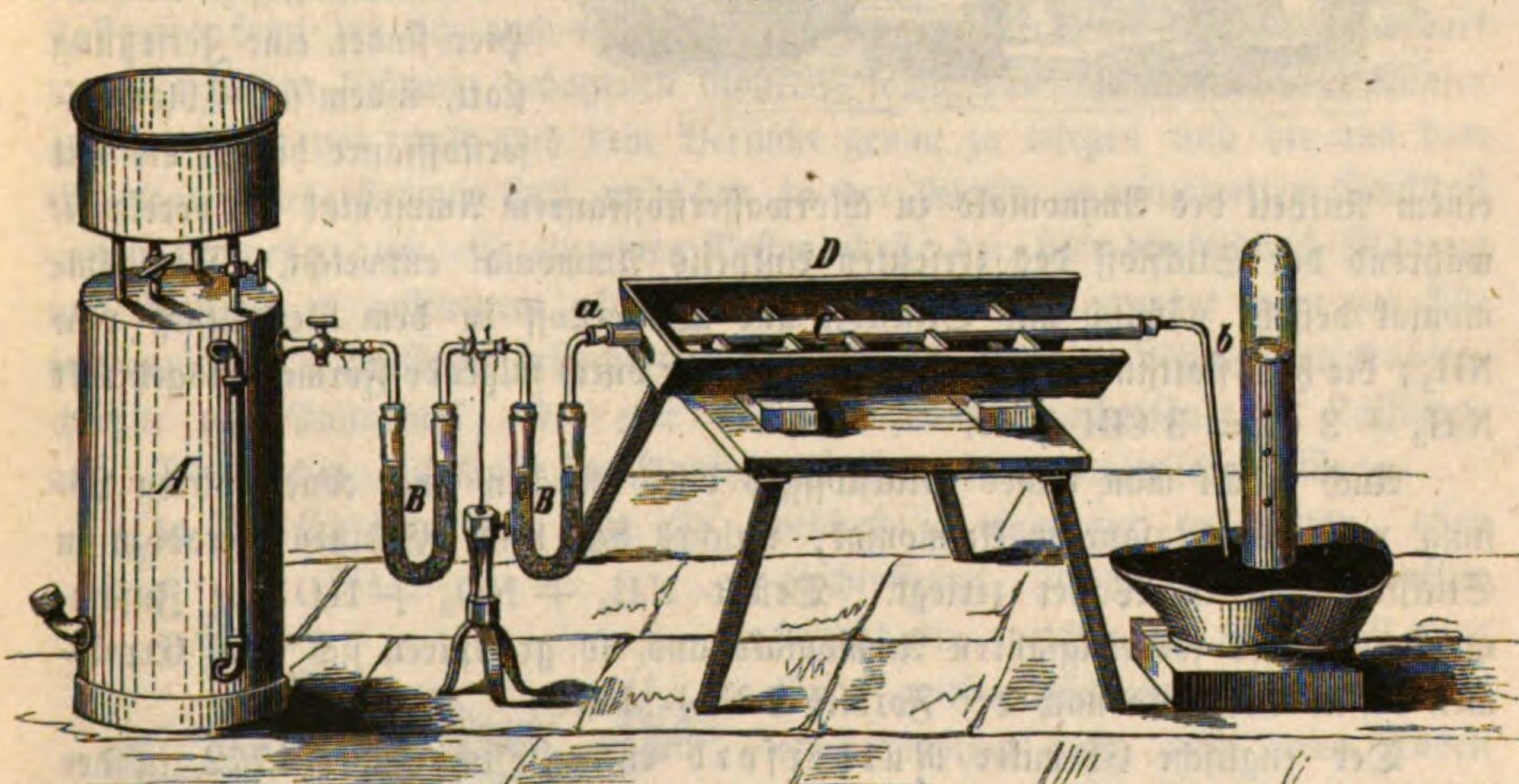
Da der Stickstoff den bei weitem überwiegenden Bestandtheil unserer Atmosphäre ausmacht, so theilt er auch alle äußeren Eigenschaften der Luft. Derselbe ist, gleich dem Sauerstoff und Wasserstoff, unter allen äußeren Verhältnissen ein gasförmiger Körper; er ist etwas leichter als die Luft und hat ein spec. Gewicht von 0,9713, so daß er 790mal leichter ist, als das Wasser. Der Stickstoff zeichnet sich durch seinen Mangel an hervorstechenden Eigenschaften aus; so ist er weder brennbar, noch kann er die Verbrennung unterhalten, ebenso wenig die Respiration der Menschen und Thiere, weßhalb diese alsbald darin ersticken. Das Wasser absorbirt nur höchst wenig Stickgas; bei 10° C lösen 1000 Th. Wasser ungefähr 25 Raumtheil davon auf. Der Stickstoff geht fast gar keine direkten Verbindungen mit den übrigen Grundstoffen ein; seine zahlreichen Verbindungen werden meistens durch complicirte chemische Prozesse gebildet.

Wenn ein Körper in der Luft verbrennt, so geschieht dies einzig und allein auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs, und der Stickstoff bleibt hierbei

unverbunden zurück. Man kann daher durch leicht verbrennliche Körper der Luft allen Sauerstoff entziehen und so den Stickstoff aus derselben isolirt darstellen. Bringt man in ein flaches Gefäß mit Wasser auf eine über das Niveau desselben emporragende Unterlage ein Schälchen mit etwas Phosphor, oder Alkohol und stülpt, nachdem dieser angezündet, eine Luft enthaltende Glasglocke darüber, so brennt der Phosphor oder Alkohol noch einige Zeit auf Kosten des in der Glocke befindlichen Sauerstoffs fort. Schon während des Verlöschens sieht man das Wasser in die Glocke steigen, welches so lange fortdauert, bis die Glocke auf die umgebende Temperatur erkaltet ist. Mißt man das Volumen, welches das Wasser von dem ganzen Inhalt der Glocke einnimmt, so findet man, daß es nahezu $^1/_5$ der angewandten Luft beträgt. Das Gasresiduum in der Glocke zeigt die angeführten Eigenschaften des Stickstoffs.

Das so dargestellte Stickgas ist jedoch nie ganz rein; reiner erhält man dasselbe dadurch, daß man wohl getrocknete und von aller Kohlensäure befreite Luft über glühendes, feinvertheiltes Kupfer streichen läßt. Das Kupfer oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffs der Luft und entzieht dieser denselben vollständig, so daß reines Stickgas übrig bleibt. Diese Darstellung führt man am besten so aus, daß man (Fig. 7) den beim Sauerstoff beschriebenen Gaso-

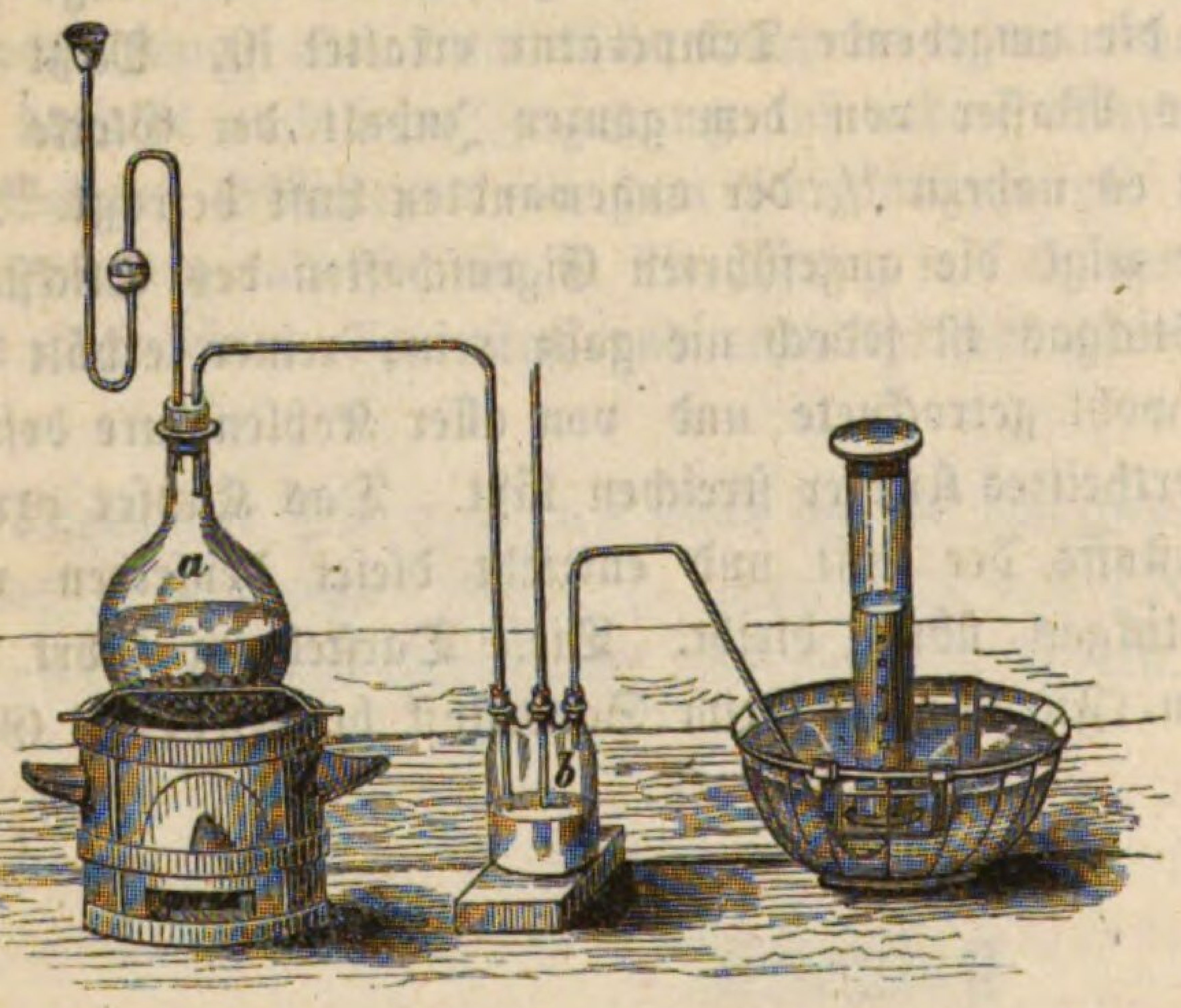
Fig. 7.



meter A mit Luft füllt, diese von hier durch 2 Uförmig gebogene Röhrchen BB leitet, von denen die erstere lockere Bimssteinstückchen, welche mit starker Kalilauge getränkt sind, enthält, und dazu dient, die Luft von jeder Spur beigemengter Kohlensäure zu befreien; die zweite Röhre ist mit schwefelsäuredurchnetztem Bimsstein erfüllt, wodurch die mit Feuchtigkeit gesättigte Luft vollständig ihres Wassers beraubt wird. Die so gereinigte Luft tritt bei a in die schwer schmelzbare Glasröhre C, welche mit feinen Kupferdrehspähnen ganz gefüllt und von dem kleinen Röhrenofen D umgeben ist. In diesem wird vor dem Beginn des

Versuchs das Kupfer durch Umgeben des Rohrs mit glühenden Kohlen bis zu schwacher Rothgluth erhitzt. Da der Sauerstoff der Luft sich vollständig mit dem Kupfer verbindet, so entweicht das reine Stickgas durch die Gasleitungsröhre b, an deren Mündung man es über reinem Wasser, oder wenn es vollkommen trocken bleiben soll, über Quecksilber auffängt. Die einzelnen Theile des ganzen Apparates werden durch gute Korke und Kautschuckröhrchen luftdicht mit einander verbunden.

Fig. 8.



Ein anderer Weg, reines Stickgas darzustellen, ist der, daß man aus einem Kolben a (Fig. 8), in welchem ein gelind erwärmtes Gemenge von Braunstein und Chlorwasserstoffsäure Chlorgas entwickelt, dieses in eine mehrhalsige Flasche b (Woulfsche Flasche) leitet, die einen Ueberschuß von Ammoniakflüssigkeit enthält. Hier findet eine Zersetzung statt, indem sich Chlorwasserstoffsäure bildet, die mit einem Antheil des Ammoniaks zu chlorwasserstoffsaurem Ammoniak sich vereinigt, während der Stickstoff des zersetzten Antheils Ammoniak entweicht. Das Ammoniak besteht nämlich aus Stickstoff und Wasserstoff in dem Verhältniß von NH_3; die hier stattfindende Zersetzung ist daher durch folgende Formel ausgedrückt $NH_3 + 3\ Cl = 3\ ClH + N$.

Auch erhält man reines Stickstoffgas durch Kochen einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Ammoniak, welches sich beim Erhitzen geradezu in Stickstoff und in Wasser zerlegt. Drückt $NH_3 + NO_3 + HO$ die Zusammensetzung des salpetrigsauren Ammoniaks aus, so gruppiren sich beim Erwärmen dessen Elemente nach der Formel $2\ N + 4\ HO$.

Der englische Chemiker Rutherford entdeckte im Jahre 1772 in der Luft als Gemengtheil derselben ein Gas, das weder die Verbrennung noch das Athmen unterhalten kann. Als man später fand, daß dieses Gas in großer Menge im Salpeter, Nitrum, enthalten sei, nannte man dasselbe Nitrogenium. Lavoisier nannte diesen Stoff Azote, wovon dann der deutsche Namen Stickstoff hergeleitet wurde.

Atmosphärische Luft.

Bis gegen Ende des vorigen Jahrhunderts rechnete man die atmosphärische Luft zu den 4 Aristotelischen Elementen. Lavoisier gebührt das hohe Verdienst, zuerst die Zusammensetzung der Luft richtig erkannt zu haben. Seit ihm wissen

wir, daß die atmosphärische Luft ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff ist.

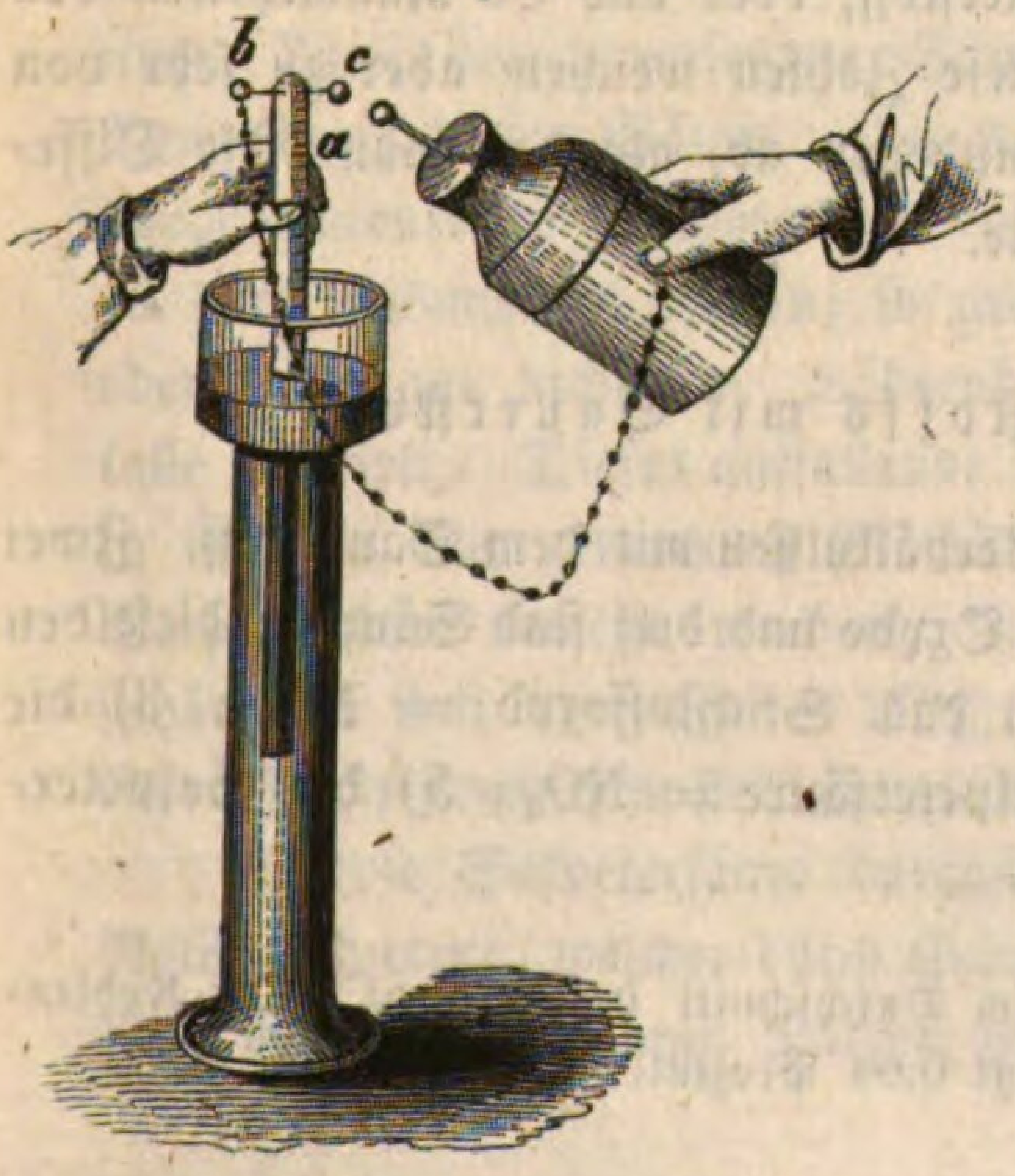
Die Luft ist unter allen Verhältnissen ein Gas, das bei 0° und dem mittleren Barometerstand von 0,760 Meter 770mal leichter ist, als das Wasser; 1 Liter Luft wiegt daher nur 1,299 Gramm. Das Gewicht der Luft dient zur Vergleichung des Gewichts anderer Gase als Einheit, so daß ihr spec. Gewicht = 1 ist. In sehr dicken Schichten ist sie ähnlich dem Wasser von rein tiefblauer Farbe, indem sie vorzugsweise die rothen und gelben Strahlen des Sonnenspectrums absorbirt.

Außer den beiden wesentlichen Bestandtheilen, Stickstoffgas und Sauerstoffgas, enthält die Luft stets etwas in Dampfform aufgelöstes Wasser, ferner kleine Mengen des beim Verbrennen und Verwesen aller organischen Körper sich entwickelnden Kohlensäurengases, sowie Spuren noch einiger anderer bei der Verwesung auftretender Gase und zuweilen selbst nachweisbare Spuren organischer Materie. Die Analyse der Luft kann man sehr verschieden ausführen, sie zerfällt stets in zwei getrennte Aufgaben. Durch die erste bestimmt man die untergeordneten Beimengungen der Luft, Feuchtigkeit und Kohlensäure, und durch die zweite das Verhältniß des Sauerstoffs zum Stickstoff.

Der auf Seite 67 beschriebene Apparat zur Darstellung des reinen Stickstoffgases kann zugleich auch recht gut zur Analyse der Luft dienen; es bedarf nur, die beiden Uförmig gebogenen Röhren, sowie das mit metallischem Kupfer gefüllte Rohr vor und nach dem Versuche genau zu wiegen und die aus dem Gasometer ausgeströmte Luft und den in der Glocke angesammelten Stickstoff genau zu messen, um alle einzelnen Bestandtheile der Luft direkt durch Wägung und Messung zu bestimmen. Häufiger noch, als Kupfer, wendet man zur Absorption des Sauerstoffs geschmolzenen Phosphor oder eine Lösung von Kupferchlorür und Ammoniak, oder eine Lösung von Pyrogallussäure in Kalilauge an. Eine andere Methode der Analyse ist die auf eudiometrischem Wege.

In ein Eudiometer a (Fig. 9), welches in einer gut graduirten, oben

Fig. 9.



geschlossenen, starkwandigen Glasröhre besteht, in welcher etwa ein Zoll vom Ende zwei Stückchen Platindraht so eingeschmolzen sind, daß deren Enden sich im Innern der Röhre nahe einander gegenüber stehen, während die beiden anderen Enden sich außerhalb der Glasröhre befinden und bei b und c zu kleinen Ringen oder Häkchen gebogen sind, bringt man über Quecksilber etwas ganz reine Luft, bestimmt an der Eintheilung des Eudiometers genau das Volum derselben, setzt dann ein ungefähr gleiches Volum reines Wasserstoffgas hinzu, bestimmt abermals genau

den Stand der gesammten Gasmenge in der Röhre und läßt nun in der Weise, wie dies Fig. 9 veranschaulicht, vermittelst der beiden Platindrähtchen und einer geladenen Leydnerflasche einen electrischen Funken durch das Gasgemenge schlagen. Hierdurch entsteht eine kleine Explosion im Innern der Röhre, indem der Sauerstoff der Luft sich vollständig mit einem Theil des hinzugebrachten Wasserstoffs zu Wasser verbindet. Da man nun weiß, daß diese Vereinigung stets in dem Verhältniß von 2 Volum Wasserstoff mit 1 Volum Sauerstoff erfolgt, so findet man den in dem Luftquantum enthalten gewesenen Sauerstoff einfach dadurch, daß man das nach der Explosion verschwundene Gasvolum durch 3 dividirt.

Die zahlreichsten und genauesten Analysen der Luft, welche man zu verschiedenen Zeiten und mit Luft aus den verschiedensten Regionen angestellt hat, haben stets das übereinstimmende Resultat geliefert, daß die Luft in Volumprozenten aus 20,9 Sauerstoff und 79,1 Stickstoff, oder in 100 Gewichtstheilen aus 23,1 Sauerstoff und 76,9 Stickstoff zusammengesetzt ist *).

Ungeachtet der constanten Zusammensetzung ist die Luft doch keine chemische Verbindung, sondern nur ein mechanisches Gemenge. Hiefür sprechen folgende Gründe: der Sauerstoff der Atmosphäre verbindet sich ebenso leicht mit anderen Körpern, als der reine Sauerstoff. Die Luft wird wie von den meisten tropfbaren Flüssigkeiten, so auch vom Wasser in geringer Menge absorbirt; das Verhältniß des Sauerstoffs und Stickstoffs der im Wasser gelösten Luft ist aber keineswegs dasselbe, als wir es in der Luft kennen gelernt haben, es enthält die vom Wasser absorbirte Luft viel mehr Sauerstoff (was die Respiration der im Wasser lebenden Thiere vielleicht allein ermöglicht). Wäre die Luft aber eine chemische Verbindung, so müßte das Wasser beide Gase in demselben Verhältniß auflösen, als sie in der Luft vorhanden sind. Ein dritter Beweis für die Gemengtheit der Luft liegt in dem früher entwickelten Gesetz, daß die gasförmigen Körper nur in ganz einfachen bestimmten Volumverhältnissen zu chemischen Verbindungen zusammentreten. Hiernach müßte die Luft dem Volum nach aus $^4/_5$ Stickstoff und $^1/_5$ Sauerstoff, oder aus 80 Raumtheilen des erstern und 20 des letztern bestehen. Diese Zahlen weichen aber zu sehr von den sehr gut übereinstimmenden direkt gefundenen ab, als daß man diese Differenz Beobachtungsfehlern zuschreiben könnte.

Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff.

Der Stickstoff verbindet sich in fünf Verhältnissen mit dem Sauerstoff. Zwei dieser Oxydationsstufen des Stickstoffs sind Oxyde und drei sind Säuren; dieselben sind: 1) das Stickstoffoxydul = NO; 2) das Stickstoffoxyd = NO_2; 3) die salpetrige Säure = NO_3; 4) die Untersalpetersäure = NO_4; 5) die Salpeter-

---

*) Der Wassergehalt variirt und beträgt im Durchschnitt 0,8 Prozent. Der Kohlensäuregehalt dagegen ist mehr constant und beträgt 0,08 Prozent.

säure = NO_5, in welchen die Sauerstoffmengen in dem Verhältniß von 1 : 2 : 3 : 4 : 5 stehen.

Salpetersäure. NO_5 = 54 oder 675; in 100 Th. 25,93 N und 74,070. Die Salpetersäure kommt in der Natur an verschiedene Metalloxyde, namentlich an Kaliumoxyd, Natriumoxyd und Calciumoxyd gebunden in großer Menge vor und bildet damit den sog. Kali-, Natron- und Kalksalpeter.

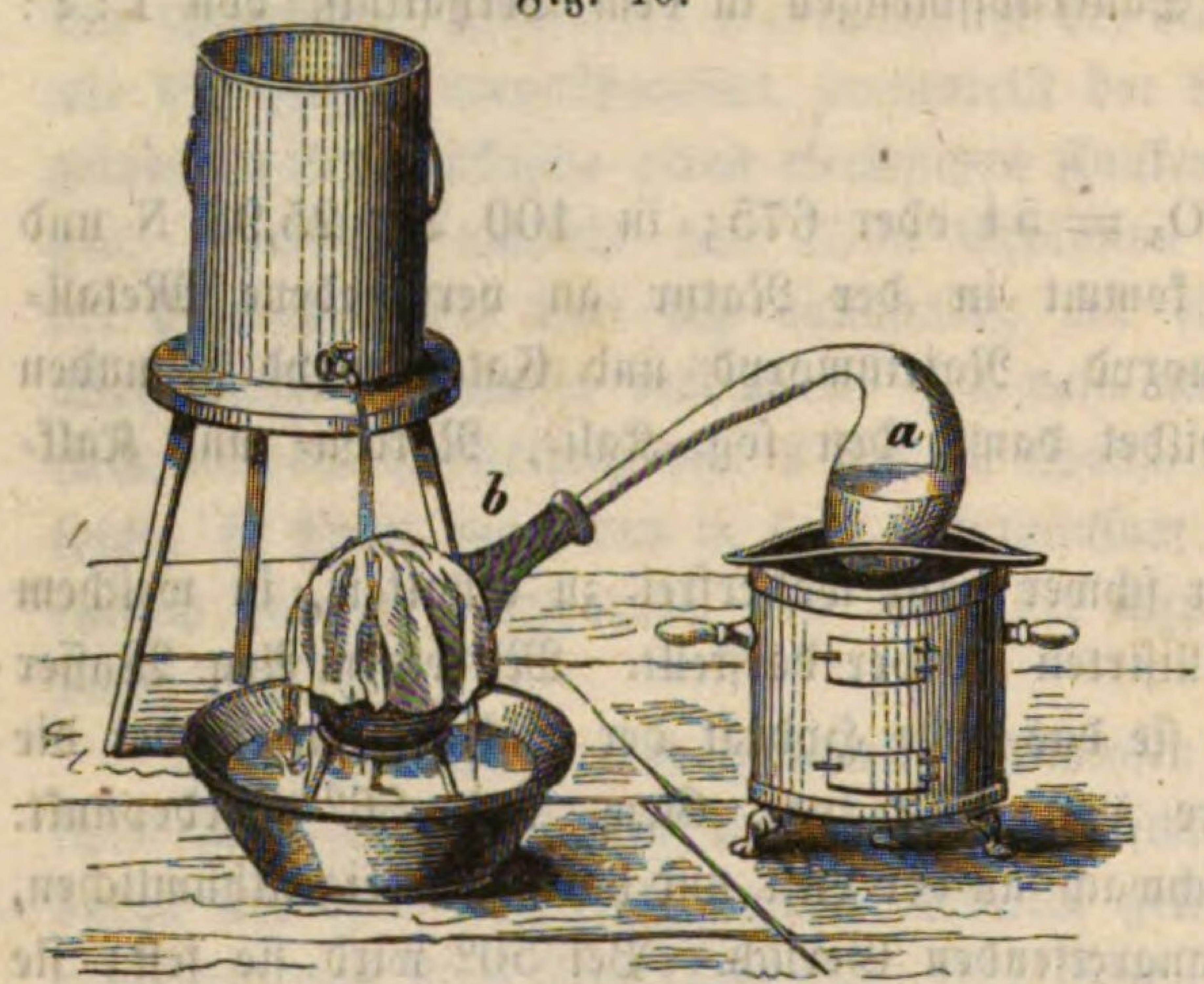
Die Salpetersäure ist nur schwer ganz wasserfrei zu erhalten, in welchem Zustand sie einen weißen krystallisirten Körper darstellt. Mit einem Aeq. Wasser = 14 Proc. verbunden, bildet sie das erste Hydrat der Salpetersäure, oder die sog. concentrirte Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. und 86° Siedepunkt. Dieselbe ist wasserhell, raucht schwach an der Luft und hat einen eigenthümlichen, die Athmungswerkzeuge stark angreifenden Geruch. Bei 50° wird sie fest; sie zieht leicht Wasser aus der Luft an und färbt sich am Licht schnell gelb, indem sie sich zersetzt; auch durch Erhitzen erleidet sie dieselbe Zersetzung; ist die Temperatur hierbei sehr hoch, indem man z. B. ihren Dampf durch ein glühendes Porzellanrohr leitet, so wird sie vollständig in Stickstoffgas und Sauerstoffgas zerlegt; bei niederer Temperatur bildet sich hierbei Sauerstoff und Untersalpetersäure. Ebenso zersetzt sie sich, sobald man versucht, ihr das Hydratwasser durch andere Körper, welche nicht durch die Salpetersäure zerlegt werden und sehr große Verwandtschaft zum Wasser haben, zu entziehen.

Die Salpetersäure läßt sich in jedem Verhältniß mit dem Wasser mischen, bildet aber dennoch ein zweites, nach bestimmter Proportion zusammengesetztes Hydrat mit demselben. Dieses wird ausgedrückt durch die Formel $NO_5 + 4HO$ und enthält 40 Proc. Wasser. Dasselbe ist sehr beständig, wird nicht durch das Licht, noch durch Erwärmen bis zur Siedhitze zersetzt, so daß es bei 122° unverändert überdestillirt.

Die Salpetersäure gibt leicht einen Theil ihres Sauerstoffs an andere Körper ab und verwandelt diese in Oxyde, die sich in den meisten Fällen in einem Theil der unzersetzten Säure auflösen. Hierauf beruht vorzüglich die Anwendung dieser Säure. Im Allgemeinen sind diese Oxydationserscheinungen durch concentrirte Salpetersäure viel energischer, als durch verdünnte, doch gibt es auch Ausnahmen hievon; so greift die ganz concentrirte Säure blankes Eisen oder Zinn gar nicht an, während verdünnte Säure sehr heftig auf diese Metalle einwirkt. Dieses auffallende Verhalten scheint in einem electrischen Zustand, in welchen die genannten Metalle durch die Berührung mit der concentrirten Salpetersäure versetzt werden, seine Erklärung zu finden. In feuchter atmosphärischer Luft vereinigt der Blitz, oder selbst der electrische Funke einer gewöhnlichen Electrisirmaschine stets eine geringe Menge ihrer Bestandtheile zu Salpetersäure.

Um die Salpetersäure darzustellen, bedient man sich stets des Kali- oder Natronsalpeters, welcher durch Schwefelsäure in Salpetersäure und schwefelsaures Kali oder schwefelsaures Natron zerlegt wird. Uebergießt man in einer Glas-

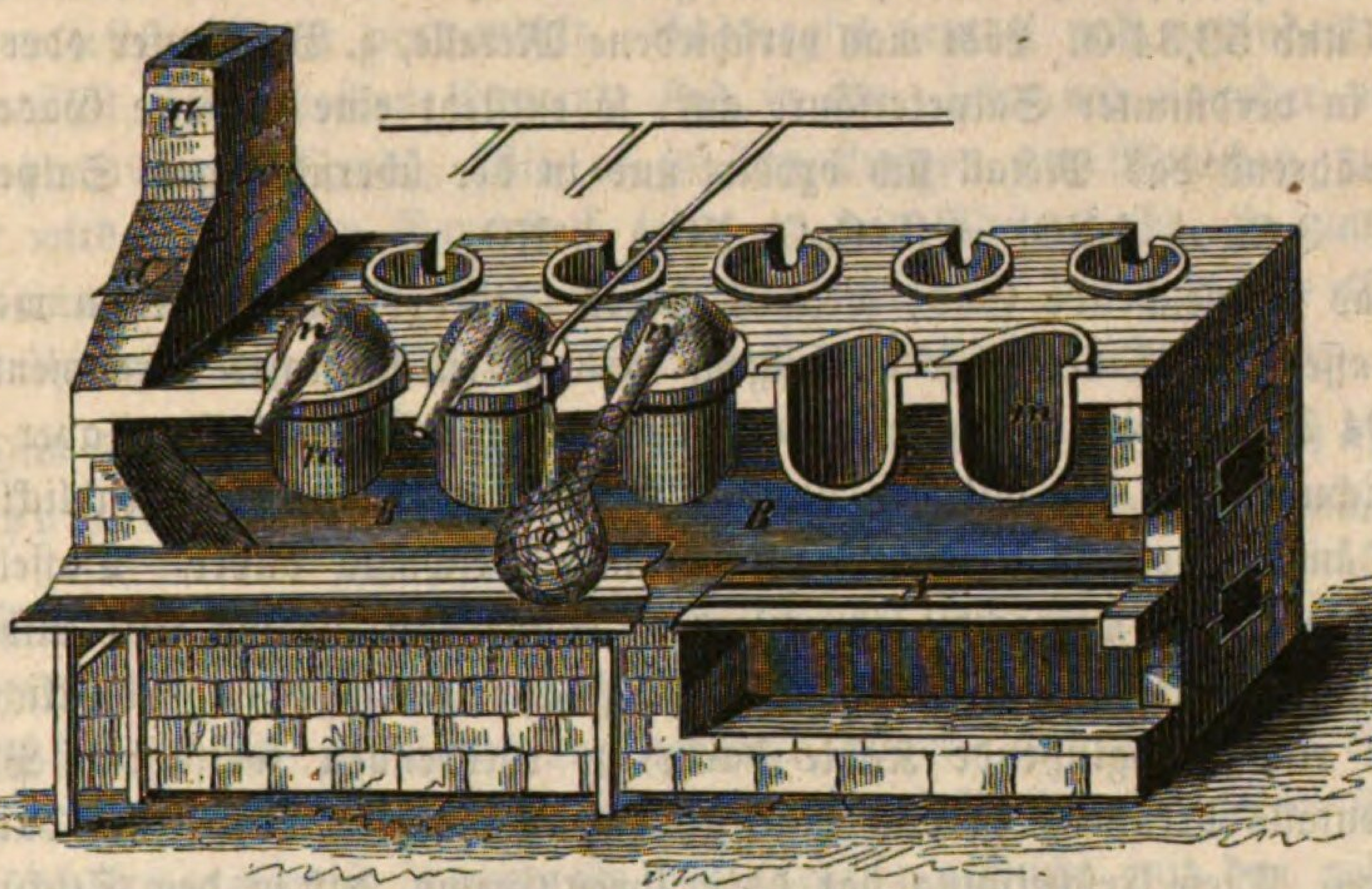
Fig. 10.



retorte a (Fig. 10) gröblich gepulverten Salpeter, mittelst eines Trichterrohrs, mit einem gleichen Gewichte englischer Schwefelsäure, und erwärmt das Gemenge vorsichtig über einem Kohlenbecken bis zum Siedepunkt der Salpetersäure, so gewahrt man, daß nach einer vorübergehenden Entwicklung rother Dämpfe farblose, oder doch nur schwach gelb gefärbte Salpetersäure überdestillirt, welche sich zum Theil schon in dem Hals der Retorte verdichtet. Um die aus der Mündung der Retorte dampfförmig entweichende Salpetersäure möglichst vollständig zu condensiren, steckt man den Hals der Retorte in einen weithalsigen Kolben b, der als Vorlage dient und den man durch Ueberdecken mit einem groben nassen Tuche und fortwährendem Betröpfeln mit Wasser kalt erhält. Die Masse in der Retorte schmilzt anfangs vollständig, wird dann immer dickflüssiger, bis endlich die Zerlegung ganz vollendet ist und keine Salpetersäure mehr überdestillirt. Hierbei haben sich 1 Aeq. Kali mit 2 Aeq. Schwefelsäure und 1 Aeq. Wasser zu einem sauren Salz, sauren schwefelsauren Kali, verbunden. Das Kali bildet mit der Schwefelsäure aber auch ein neutrales Salz und bedarf dazu nur halb so viel Schwefelsäure. Sucht man aber bei der Zersetzung des Salpeters diese Verbindung zu erhalten und wendet nur halb so viel Schwefelsäure an, so bleibt ein Theil des Salpeters unzersetzt, indem sich zunächst wieder saures schwefelsaures Kali bildet. Bei starker Hitze zerlegt dieses zwar durch seine freie Schwefelsäure die zweite Hälfte des Salpeters, aber es zersetzt sich auch die dabei frei werdende Salpetersäure durch die nun zu ihrer Zersetzung hinreichend hohe Temperatur, so daß man nur rothe Dämpfe erhält, welche sich zum großen Theil in der schon überdestillirten Säure auflösen, diese dadurch ganz roth färben und höchst rauchend machen. Diese Säure wirkt noch stärker oxydirend, als die reine concentrirte Salpetersäure, weßhalb sie oft absichtlich dargestellt wird.

Da in den Künsten und Gewerben große Quantitäten Salpetersäure consumirt werden, so stellt man dieselbe in den chemischen Fabriken aus sehr großen Glasretorten dar, in denen 30—50 Pfunde Salpeter auf einmal zerlegt werden. Um viele solcher Retorten gleichzeitig durch eine gemeinsame Feuerung abdestilliren, dieselben gleichmäßig erwärmen und möglichst vor dem Zerspringen schützen zu können, auch um das etwaige Zerbrechen gefahrloser zu machen, setzt man sie, wie (Fig. 11) zeigt, in einem sog. Galeerenofen in Sandbäder ein, die aus tiefen gußeisernen Kesseln bestehen und weit genug sind, um

Fig. 11.



die Retorte darin noch mit einer dünnen Schichte Sand zu umgeben. Die Oefen haben eine, oder wie es hier dargestellt ist, zwei Feuerungen. A ist der Feuerrost, B der Heizraum, in welchem die Sandcapellen erwärmt werden und C der Schornstein, in welchem der Zug durch den Schieber d regulirt wird; m sind die Sandcapellen, n die Glasretorten, o die Vorlagen, welche auf einer hölzernen Rinne als Unterlage ruhen und das von der Vorlage ablaufende Kühlwasser ableiten.

In neuerer Zeit stellt man die Salpetersäure auch in großen thönernen und selbst in gußeisernen Cylindern, oder in Destillirblasen ähnlichen eisernen Retorten dar. Das Eisen wird von der starken Salpetersäure nur schwach angegriffen, besonders wenn die obern Theile der Retorte so stark erhitzt werden, daß sich an den Wänden keine Salpetersäure verdichten kann. Ueberdieß wird das Eisen vor der Destillation noch mit einem der Säure gut widerstehenden Thon bestrichen; die Verdichtung geschieht in großen, abgekühlten Steingutgefäßen.

Die gewöhnlich im Handel vorkommende Salpetersäure ist niemals ganz rein, sie enthält stets kleine Mengen Chlor, Schwefelsäure und selbst auch schwefelsaure Salze. Da diese für manche Verwendungen, namentlich zum Scheiden des Goldes vom Silber sehr nachtheilig sind, so muß die Salpetersäure (Scheidewasser) für diese Zwecke noch besonders gereinigt werden. Meistens erhält man sie hinreichend rein, wenn man sie nochmals überdestillirt und die anfangs und am Ende übergehenden Portionen von dem übrigen Destillat getrennt auffängt. In der ersteren ist fast alles Chlor enthalten, letzteres dagegen enthält leicht wieder etwas Schwefelsäure. Will man sie chemisch rein haben, so muß man der Salpetersäure etwas salpetersaures Silberoxyd zusetzen und $^3/_4$ der Salpetersäure von dem gebildeten Niederschlag, welcher alles Chlor enthält, abdestilliren.

Stickstoffoxyd (Salpetergas) $NO_2 = 30$ oder 375 in 100 Th. 46,66 N und 53,34 O. Löst man verschiedene Metalle, z. B. Kupfer oder Quecksilber, in verdünnter Salpetersäure auf, so entsteht eine lebhafte Gasentwickelung, während das Metall sich oxydirt und in der überschüssigen Salpetersäure auflöst. $3\,Cu + 4\,NO_5 = 3\,(CuO\,.\,NO_5) + NO_2$.

Das entweichende Gas, welches reines Stickoxydgas ist, kann man leicht über Wasser oder Quecksilber auffangen. Es ist ein farbloses permanentes Gas von 1,04 Dichtigkeit, ohne alle sauren oder basischen Eigenschaften, aber dadurch ausgezeichnet, daß es, mit der Luft in Berührung gebracht, augenblicklich dicke rothe Dämpfe von stark saurem Geruch und Geschmack bildet. Dasselbe kann die Verbrennung, ungeachtet es viel mehr Sauerstoff als die Luft enthält, nur schwer unterhalten. Ein brennender Holzspahn verlischt augenblicklich darin, während eine weißglühende Kohle darin zu verbrennen fortfährt. Phosphor muß ebenfalls brennend in das Stickoxydgas gebracht werden, um darin fortzubrennen. Diese Erscheinung hat darin ihren Grund, daß in dem Stickstoffoxydgas der Sauerstoff sich in fester chemischer Verbindung mit dem Stickstoff befindet. Es gehört zur Zerlegung dieser Verbindung durch kohlehaltige Körper eine höhere Temperatur, als die meisten der letztern bei der Verbrennung entwickeln.

Das Stickstoffoxyd wird vom Wasser nur in sehr geringer Menge verschluckt, Salpetersäure dagegen löst viel davon auf und nimmt dabei je nach der Quantität des Gases und der Concentration der Säuren verschiedene Farben an. Vollständiger wird es von einer Lösung von Eisenvitriol absorbirt.

Die Zusammensetzung des Stickstoffoxyds kann gerade so, wie es bei der Luft näher angegeben wurde, durch einen eudiometrischen Versuch ermittelt werden. Ebenso wird dem Stickstoffoxyd durch erhitztes Kalium der Sauerstoff vollständig entzogen, während der Stickstoff unverbunden übrig bleibt.

Das Stickstoffoxyd wurde in der Mitte des vorigen Jahrhunderts von dem Engländer Hales entdeckt und später von Priestley und Davy näher studirt.

Stickstoffoxydul (Lustgas) $NO = 22$ oder 275, in 100 Th. 63,77 N und 36,23 O. Läßt man fein vertheiltes Eisen oder Zink auf Stickstoffoxyd längere Zeit einwirken, so oxydiren sich hierbei die angewandten Metalle, während das Stickstoffoxyd sich in die niedere Oxydationsstufe, Stickstoffoxydul, umwandelt. Leichter stellt man dasselbe durch Erhitzen von salpetersaurem Ammoniak dar. Schon die Wärme einer einfachen Handspirituslampe reicht hin, dieses Salz vollständig in Stickstoffoxydul und Wasser zu zerlegen. $NH_4O + NO_5 = 2\,NO + 4\,HO$.

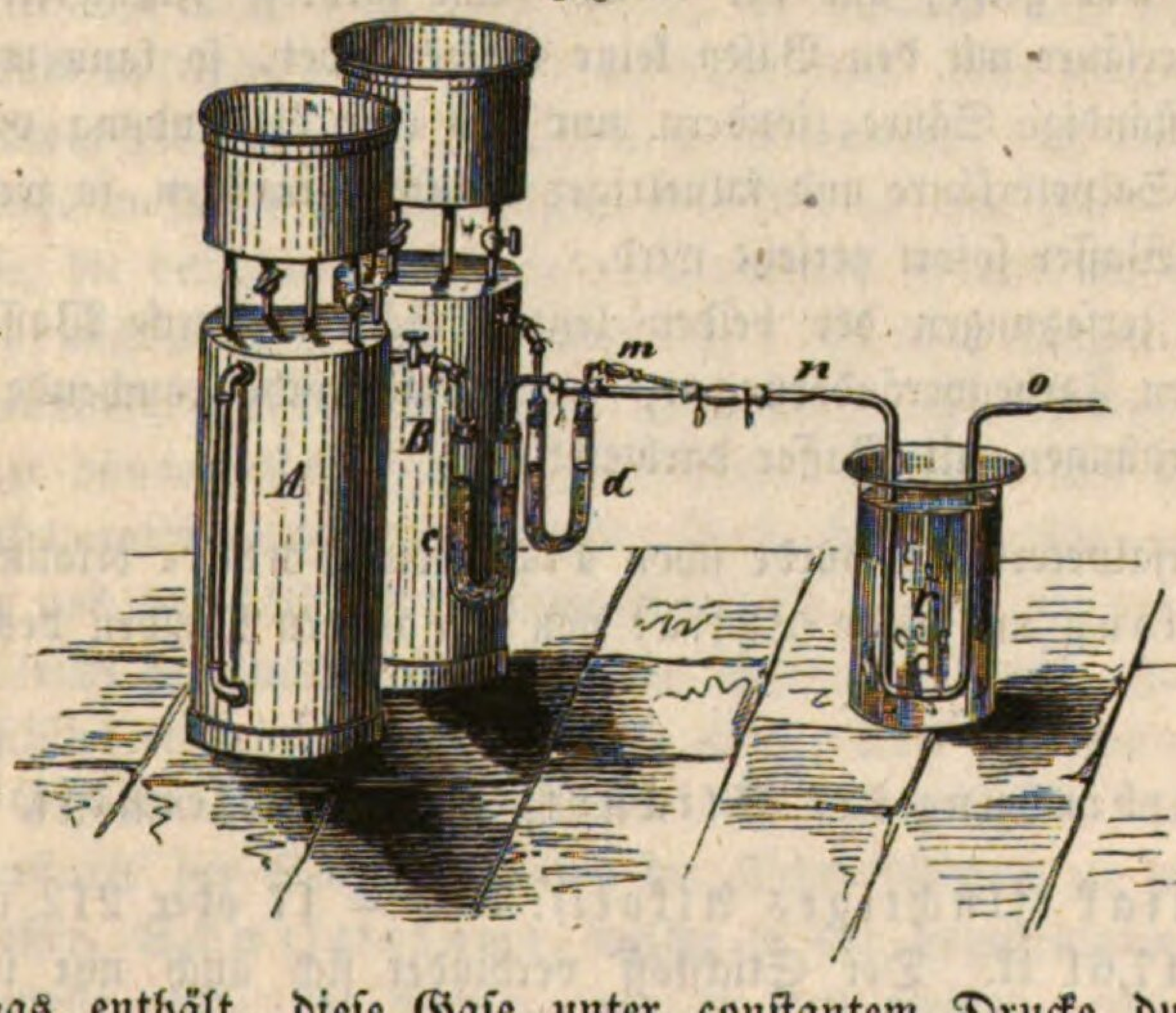
Das Stickstoffoxydul ist ebenfalls ein farbloses Gas, von süßlichem Geruch und Geschmack. Größere Quantitäten davon eingeathmet, wirken auf Menschen und Thiere berauschend, woher der Name Lustgas. Kaltes Wasser absorbirt fast ein gleiches Volum davon, weßhalb es über warmem Wasser aufgefangen werden muß. Es hat 1,527 spec. Gew. und wird bei 0^0 unter einem Druck von

30 Atmosphären in eine wasserhelle Flüssigkeit, und bei ungefähr — 100° selbst in einen festen Körper verwandelt. Es reagirt neutral und verändert sich nicht an der Luft. Die beiden Elemente sind in ihm loser mit einander verbunden, als in dem Stickstoffoxyd. Wie es in den Lungen der Menschen und Thiere zerlegt wird und seinen Sauerstoff leicht an das Blut abgibt, so unterhält es auch leicht eine lebhafte Verbrennung vieler Körper, durch welche Eigenschaft es bei Untersuchungen wohl mit Sauerstoff verwechselt werden kann.

Das Stickstoffoxydul wurde 1776 von Priestley entdeckt und später von Berthollet, Davy, Gay-Lussac und Thénard genauer untersucht.

Salpetrige Säure $NO_3 = 38$ oder 475 in 100 Th. 36,84 N und 63,16 O. Die rothen Dämpfe, welche das Stickstoffoxyd, mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft in Berührung gebracht, bildet, sind salpetrige Säure und rühren davon her, daß das Stickstoffoxyd auf Kosten dieser Gase sich sofort oxydirt. Sie ist schwer rein darzustellen; gemischt mit den andern Oxydationsstufen des Stickstoffs erhält man sie durch Erhitzen vieler organischen Körper, z. B. des Stärkemehls mit Salpetersäure, ebenso durch Glühen mancher salpetersaurer Salze. Am reinsten stellt man sie so dar, daß man aus 2 Gasometer A und B (Fig. 12), wovon der eine reines Stickstoffoxyd-, der andere

Fig. 12.



Sauerstoffgas enthält, diese Gase unter constantem Drucke durch die beiden Chlorcalcium enthaltenden Trockenröhrchen c d gehen und sie in der 2armigen Glasröhre bei m genau in dem Verhältniß von 4 Volumen Stickstoffoxyd und 1 Volumen Sauerstoff zusammentreten läßt. Die gebildete, noch dampfförmige salpetrige Säure leitet man zur Condensation durch die Uförmig gebogene, bei n und o dünn ausgezogene Röhre r, die von einem weiten Gefäße umgeben ist, in welchem sich eine Kältemischung, bestehend aus gestoßenem Eis und krystallisirtem Chlorcalcium, befindet. Bei der Temperatur von —30 bis —40°, welche durch dieses Kältegemisch erzeugt wird, verdichtet sich die salpetrige Säure zu einer

blauen Flüssigkeit. Ist der Versuch beendet, so schmilzt man die Röhre r mittelst des Löthrohrs bei n und o zu.

Mit Wasser von 0° kann sie gemischt werden, bei höherer Temperatur zersetzt sie sich schnell in Salpetersäure und Stickoxydgas. Mit vielen Metalloxyden bildet sie krystallisirbare Salze.

Die salpetrige Säure wurde Anfangs dieses Jahrhunderts in Frankreich von Dulong und Gay-Lussac entdeckt.

Untersalpetersäure: $NO_4 = 46$ oder 575 in 100 Th. 30,43 N und 69,57. Sie ist in der rothen rauchenden Salpetersäure enthalten und kann aus dieser durch vorsichtiges Erhitzen abdestillirt und nach der oben beschriebenen Weise verdichtet werden. Sie bildet sich auch durch Zusammenbringen von Stickstoffoxyd mit einem Ueberschuß von atmosphärischer Luft. Am reinsten erhält man sie durch Destillation von wasserfreiem, salpetersaurem Bleioxyd in einer schwer schmelzbaren Glasretorte. Die Salpetersäure zersetzt sich hierbei in Untersalpetersäure und Sauerstoff. Das Bleioxyd bleibt in der Retorte zurück. $PbO \cdot NO_5 = PbO + NO_4 + O$.

Die Untersalpetersäure stellt bei der gewöhnlichen Temperatur eine orangefarbene, bei 0° eine gelbe, und bei — 20° eine farblose Flüssigkeit dar. Da die Untersalpetersäure mit den Basen keine Salze bildet, so kann man sie nicht als eine selbstständige Säure, sondern nur als eine Verbindung von gleichen Aequivalenten Salpetersäure und salpetriger Säure betrachten, in welcher Weise sie auch durch Wasser sofort zersetzt wird.

Auf den Zersetzungen der beiden letzten Säuren durch Wasser beruhen die mannigfachen Farbenveränderungen, welche die rothe rauchende Salpetersäure beim Verdünnen mit Wasser darbietet.

Die Untersalpetersäure wurde schon 1774 von Scheele erkannt, aber erst 1816 von Dulong und Gay-Lussac von den andern Oxyden des Stickstoffs unterschieden.

Verbindung des Stickstoffs mit Wasserstoff.

Ammoniak (flüchtiges Alkali): $NH_3 = 17$ oder 212 in 100 Th. 82,39 N und 17,61 H. Der Stickstoff verbindet sich auch nur indirekt mit dem Wasserstoff und bildet damit zwei Verbindungen, das Ammonium und das Ammoniak, die nach den Formeln NH_4 und NH_3 zusammengesetzt sind. Dieselben verhalten sich in chemischer Beziehung ganz wie ein Metall und eine Basis und werden daher sammt ihren Verbindungen am besten bei den Metallen betrachtet.

II. Gruppe: Schwefel, Selén, Tellur.

Schwefel

Sulphur: S = 16 oder 200.

Der Schwefel kommt sehr verbreitet in der Natur vor, theils frei als gediegener Schwefel in körnigem Kalk und Gyps eingesprengt, theils oxydirt als Schwefelsäure, welche mit Metalloxyden, namentlich mit Kalkerde zu Gyps verbunden, ganze Gebirgsstöcke bildet. Mit den Metallen bildet der Schwefel die zahlreichen Schwefelmetalle und ist ein wesentlicher Bestandtheil vieler Pflanzen- und Thierstoffe. Der reine Schwefel kommt in drei verschiedenen Modifikationen, allotropischen Zuständen, vor. In der Natur findet er sich zuweilen in schönen, durchsichtigen, zweigliedrigen Rhombenoctaëdern, in welcher Form er auch durch langsames Verdunsten seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff erhalten wird. In diesem Zustand hat er ein spec. Gew. von 2,04; aus geschmolzenem Schwefel krystallisirt er in langen, zwei- und eingliedrigen schiefen rhombischen Säulen mit dem spec. Gew. 1,98, ist anfangs hell und durchsichtig, wird aber bald undurchsichtig. Wird er etwa 100° über seinen Schmelzpunkt erhitzt und dann plötzlich rasch abgekühlt, z. B. dadurch, daß man ihn in einem dünnen Strahl in kaltes Wasser gießt, so bildet er eine gelbe, weiche, durchsichtige Masse, die beinahe so elastisch wie Kautschuck ist und ein spec. Gew. von 1,96 besitzt; nach einigen Stunden oder selbst erst nach einigen Tagen verliert er diese Eigenschaft, wird undurchsichtig und spröde. Der Schwefel schmilzt bei 111° zu einer dünnen, klaren, gelben Flüssigkeit; zwischen 250 bis 260° bildet er eine dunkel rothbraune, zähe Masse; noch stärker erhitzt, wird er wieder dünnflüssiger und bei 410° C. verwandelt er sich in ein schweres, gelbes Gas, welches sich leicht entzündet und mit blauer Farbe verbrennt. In verschlossenen Gefäßen destillirt er bei dieser Temperatur über. Wird der Schwefeldampf aus sehr heißen Gefäßen in kalte Luft geleitet und hier plötzlich mit derselben gemischt, so erstarrt der Schwefel analog der Schneebildung zu feinen, lockeren, flockigen Massen, Schwefelblume, welche in der angedeuteten Weise fabrikmäßig dargestellt wird. In Wasser, wie in den meisten verdünnten Säuren, ist der Schwefel unauflöslich; von alkalischen Laugen, fetten und flüchtigen Oelen, namentlich Steinkohlentheeröl, wie besonders von Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff, wird er aufgelöst.

Der Schwefel wird in der Nähe von Girgenti in Sicilien und bei Krakau in Gallizien aus seinen Erzen entweder durch Ausschmelzen in Gruben, wobei ein Theil des Schwefels verbrennt und die zum Ausschmelzen des übrigen Schwefels nöthige Wärme liefert, oder durch eine sehr unvollkommene Destillation in vasenartigen irdenen Töpfen, welche in eine Art Galeerenofen einge-

mauert sind, gewonnen. Der so dargestellte Rohschwefel ist noch sehr unrein und wird deßhalb durch Umschmelzen, Läutern, und nochmaliger sorgfältiger Destillation gereinigt. Der im Handel vorkommende Stangenschwefel wird durch Läutern des Rohschwefels und Gießen desselben in nasse hölzerne Formen erhalten.

In neuerer Zeit stellt man auch Schwefel durch Destillation von Schwefelkies in irdenen Röhren dar, so am Harz und in Böhmen. Der Schwefelkies gibt in der Rothglühhitze die Hälfte seines Schwefels ab, welcher in die Vorlagen überdestillirt, während die sogenannten Schwefelbrände FeS in den Röhren zurückbleiben. Diese werden später zur Bildung von Eisenvitriol ($FeO \cdot SO_3$) an der Luft geröstet und ausgelaugt.

Der Schwefel, welcher schon seit den ältesten Zeiten bekannt ist, hat sehr mannigfache Anwendung; der bei weitem größte Theil des producirten Schwefels wird gegenwärtig zur Fabrikation der Schwefelsäure consumirt.

Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff.

Der Schwefel bildet nicht weniger als sieben selbstständige Verbindungen mit dem Sauerstoff, die alle sieben den Charakter von Säuren haben; sie sind: 1) *Unterschweflige Säure S_2O_2; 2) Pentathionsäure S_5O_5; 3) Tetrathionsäure S_4O_5; 4) Trithionsäure S_3O_5; 5) *Schweflige Säure SO_2; 6) *Unterschwefelsäure (Dithionsäure) S_2O_5; 7) *Schwefelsäure SO_3. Von diesen sind die 4 mit (*) bezeichneten die wichtigsten; es sollen deßhalb auch nur diese hier weitere Erwähnung finden.

Schweflige Säure, monothionige Säure: $SO_2 = 32$ oder 400, in 100 Th. 50 S und 50 O. Die schwefelige Säure bildet zuweilen einen Bestandtheil der vulkanischen Exhalationen; auch kommt sie in Mineralquellen vor. Sie entsteht in großen Quantitäten durch Oxydation des Schwefels, z. B. beim Rösten von Schwefelerzen oder durch Verbrennen von Schwefel an der Luft; ebenso wird sie gebildet durch Desoxydation der Schwefelsäure.

Die schweflige Säure ist ein farbloses Gas, von eigenthümlichem, die Athmungswerkzeuge vorübergehend stark angreifendem Geruch, welcher sich schon beim Verbrennen eines Schwefelhölzchens bemerkbar macht. Ihr spec. Gewicht ist 2,247. Durch Abkühlung bis zu -10^0 oder durch Verdichtung verwandelt sie sich leicht in eine wasserhelle, dünne Flüssigkeit. Zu ihrer Verdichtung reicht ein Kältegemisch aus Schnee oder gestoßenem Eis und Kochsalz hin. Wasser verschluckt sie ziemlich stark, nimmt dadurch schnell Geschmack und Geruch der schwefligen Säure an und reagirt sauer. In der Kälte nimmt das Wasser sein 50faches Volum davon auf, Alkohol absorbirt aber das 100fache seines Volums. Die concentrirte wässerige Lösung scheidet bei 0^0 Krystalle aus, welche bei $+ 4^0$ schmelzen und sich zersetzen; sie sind nach der Formel $SO_2 + 10\,HO$ zusammengesetzt. In größerer Quantität bleicht sie die Lackmustinktur, wie sie überhaupt entfärbend auf die meisten organischen

Farbstoffe wirkt, indem sie den Farbstoff durch Oxydation zerstört. Sie dient deßhalb auch zum Bleichen von Stroh, Wolle, Seide, der feinen Badeschwämme, sowie der Flecken, welche von rothen und blauen Pflanzensäften herrühren u. s. w.

Um die schweflige Säure rein darzustellen, erhitzt man in einem Kolben Kupfer oder Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure. Diese gibt Sauerstoff an die Metalle ab, verwandelt sie in Oxyde, die sich dann in einem Ueberschuß der Schwefelsäure auflösen und schwefelsaure Salze bilden, während die gebildete schweflige Säure entweicht. $Cu + 2\ SO_3 = CuO\ .\ SO_3 + SO_2$. Man leitet sie durch eine kleine, Wasser enthaltende Waschflasche, um sie von aller mitübergerissenen Schwefelsäure zu befreien, und fängt über Quecksilber auf. Soll sie ganz trocken sein, so muß sie zuvor noch durch eine Chlorcalciumröhre geleitet werden.

In großer Quantität, aber nicht vollständig rein, erhält man sie durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 6 Th. gemahlenem Braunstein, Mangansuperoxyd, und 1 Th. Schwefelblume in einer Glas- oder Porzellanretorte. Der Sauerstoff des Mangansuperoxyds verbrennt hierbei den Schwefel zu schwefliger Säure, welche entweicht. $MnO_2 + 2\ S = MnS + SO_2$. Man leitet dieselbe vor dem Auffangen ebenfalls durch eine kleine Waschflasche, um sie von mechanisch mitübergerissenem Schwefel und Braunstein zu reinigen.

Mit Kohlensäure gemengt erhält man schweflige Säure durch Erhitzen von Holzspähnen oder Holzkohlenpulver mit Schwefelsäure, wobei die Schwefelsäure den Kohlenstoff dieser Körper zu Kohlensäure oxydirt und sich in schweflige Säure verwandelt.

Die schweflige Säure ist eine schwache Säure; ihre Salze werden durch die meisten andern Säuren zerlegt; sie dient zur Darstellung aller übrigen Säuren des Schwefels.

Da sie sich schon durch Verbrennen an der Luft bildet, so war sie schon im Alterthum bekannt. Stahl und Scheele erkannten sie aber erst im vorigen Jahrhundert als eine eigenthümliche Säure und Priestley stellte sie 1774 zuerst rein dar.

Schwefelsäure, Monothionsäure, Vitriolöl: $SO_3 = 40$ oder 500, in 100 Th. 40,0 S und 60,0 O. Die Schwefelsäure findet sich nur höchst selten frei, wie in dem Wasser einiger vulkanischen Mineralquellen. An Basen aller Art gebunden, bildet sie die vielen in unserer Erdrinde vorkommenden schwefelsauren Salze, von welchen der schwefelsaure Kalk, Gyps, das bei weitem verbreitetste ist. Die Schwefelsäure bildet sich leicht bei Gegenwart von Feuchtigkeit und Luft durch Oxydation der schwefligen Säure, vieler Schwefelmetalle und des Schwefelwasserstoffs; außerdem entsteht sie durch Einwirkung von Salpetersäure, Chlorwasser u. s. w. auf Schwefel.

Man unterscheidet 3 Arten von Schwefelsäure: a) wasserfreie Schwefelsäure SO_3; b) rauchende Schwefelsäure $2\ SO_3 + H$; c) englische Schwefel-

säure $SO_3 + H$. Dieselben sind außer durch einen verschiedenen Wassergehalt durch verschiedene Eigenschaften ausgezeichnet.

Wasserfreie Schwefelsäure: SO_3. Dieselbe bildet feine, seidenglänzende weiße Krystallnadeln, ist geruchlos, schmilzt bei 20° und destillirt schon bei 30° in Gestalt dicker, weißer Dämpfe über. — Ihr Dampf, starker Glühhitze ausgesetzt, zerlegt sich in 2 Volumina schwefliger Säure und 1 Volumen Sauerstoffgas. An der Luft bildet sie dicke, weiße Nebel, indem sie begierig Feuchtigkeit aus derselben anzieht. In offenen oder schlecht verschlossenen Gefäßen zerfließt sie deßhalb schnell und bildet eines der nachfolgenden Hydrate. Sie wird von einzelnen Basen unter starker Erhitzung absorbirt und bildet damit wasserfreie schwefelsaure Salze. Schwefel löst sie mit tiefer blauer Farbe auf.

Man stellt die wasserfreie Schwefelsäure durch Destillation von wasserfreiem, basisch schwefelsaurem Eisenoxyd oder zweifach schwefelsaurem Natron in einer Porzellanretorte dar, oder durch gelindes Erwärmen des Nordhäuser Vitriolöls. Die Gefäße, in denen man die wasserfreie Säure verdichten will, müssen durch Eis gut abgekühlt werden.

Rauchende (Nordhäuser-) Schwefelsäure: $2 SO_3 + HO$. Sie ist ein Gemenge von wasserfreier Schwefelsäure mit dem zweiten Hydrat, $SO_3 + HO$, in sehr wechselndem Verhältniß und daher nur selten nach der angegebenen Formel zusammengesetzt. Ihr spec. Gew. variirt von 1,87—1,9. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie eine dicke, ölige, meist bräunlich gefärbte, nach schwefliger Säure riechende Flüssigkeit, die an der Luft raucht, sehr stark Feuchtigkeit anzieht und sich unter heftigem Erwärmen und Zischen mit Wasser mischt. Schon unter 100° zerfällt sie in wasserfreie Schwefelsäure, die abdestillirt, und in das 2te Hydrat, welches zurückbleibt.

Die rauchende Schwefelsäure wird aus dem schwefelsauren Eisenoxydul, Eisenvitriol, dargestellt, welcher sowohl in der Natur fertig gebildet vorkommt, als auch bei mehreren metallurgischen Processen in bedeutender Menge als Nebenprodukt gewonnen wird. Derselbe ist nach der Formel $FeO . SO_3 + 7HO$ zusammengesetzt. Wird derselbe an der Luft calcinirt, so verliert er zunächst 6 Aequiv. Wasser, während zugleich der größte Theil des Eisenoxyduls sich theils auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, theils auf Kosten des Sauerstoffs eines gewissen Antheils Schwefelsäure, welche sich hiebei zersetzt und in schweflige Säure verwandelt, zu Eisenoxyd oxydirt, so daß ein basisch schwefelsaures Salz zurückbleibt. Wird dieses Salz einer starken Rothglühhitze ausgesetzt, so zerlegt es sich geradezu in Eisenoxyd und Schwefelsäure. Der kleine Wassergehalt, welcher von dem Salze selbst bis zum Beginne der Destillation zurückgehalten wird, veranlaßt, daß hiebei nicht reine wasserfreie Schwefelsäure überdestillirt, sondern eine Auflösung dieser in dem zweiten Hydrat derselben.

In den Vitriolölhütten führt man diese Destillation in irdenen, röhrenartigen Retorten und diesen ähnlichen Vorlagen aus. Dieselben werden dicht neben einander in einem Galeerenofen eingelegt, und viele durch eine Feuerung gemeinschaftlich erhitzt. Der in der Retorte bleibende braune, rothe Rückstand,

fast reines Eisenoxyd, wird mit Wasser ausgewaschen und kommt unter dem Namen Caput mortuum oder Englisch Roth in den Handel. — Die vorzüglichste Anwendung findet die rauchende Schwefelsäure in der Färberei zum Auflösen des Indigos.

Englische Schwefelsäure: $SO_3 + HO = 49$ oder 612, in 100 Th. 81,64 SO_3 und 18,36 HO. Diese stellt in concentrirtem Zustande das zweite Hydrat der Schwefelsäure dar. Dieselbe ist eine farb- und geruchlose, ölartige Flüssigkeit von 1,84 spec. Gew. Sie erstarrt erst bei -34^0 und destillirt bei 326^0 unzersetzt über. Sie zieht ebenfalls aus der Luft stark Wasser an und zeigt bei dem Vermischen mit demselben eine starke Wärmeentwicklung, weßhalb man beim Vermischen von Schwefelsäure und Wasser stets allmälig verfährt und nie das Wasser in die Schwefelsäure, sondern stets die Säure zum Wasser gießt.

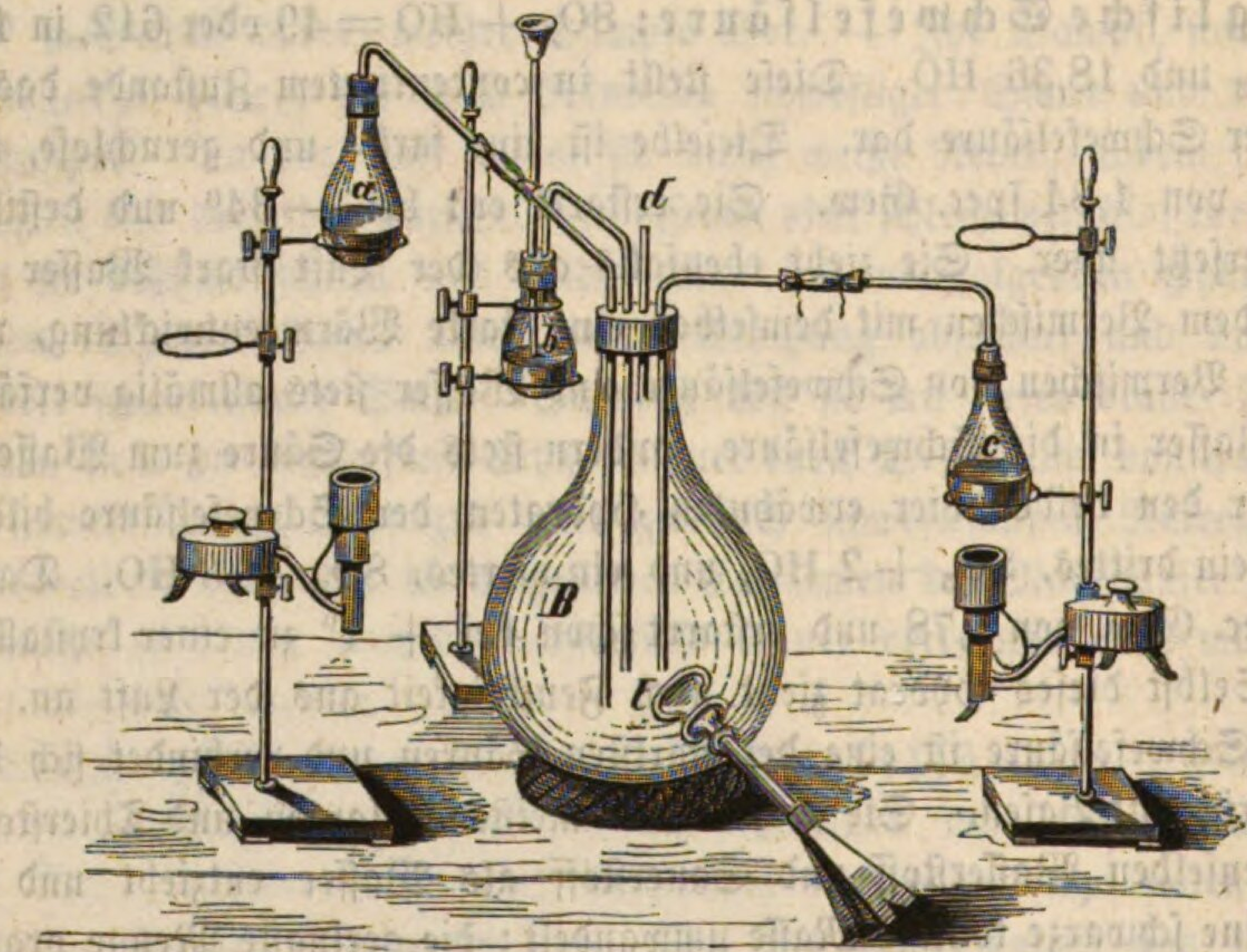
Außer den beiden hier erwähnten Hydraten der Schwefelsäure bildet dieselbe noch ein drittes, $SO_3 + 2\,HO$, und ein viertes, $SO_3 + 3\,HO$. Das dritte hat ein spec. Gew. von 1,78 und erstarrt schon bei $+ 4^\circ$ zu einer krystallinischen Masse. Selbst dieses Hydrat zieht noch Feuchtigkeit aus der Luft an.

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren und verbindet sich deßhalb sehr begierig mit Basen. Sie zerstört die meisten Pflanzen und Thierstoffe, indem sie denselben Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser entzieht und sie dadurch in eine schwarze kohlige Masse umwandelt; die geringste Menge organischer Substanz reicht hin, große Massen Schwefelsäure braun und selbst schwarz zu färben.

Die englische Schwefelsäure wird aus schwefliger Säure dargestellt, indem man dieselbe auf Kosten des Sauerstoffs der Luft bei Gegenwart von Wasserdampf unter Mitwirkung von Salpetersäure zu Schwefelsäurehydrat oxydirt. Der interessante chemische Prozeß, welcher hierbei stattfindet, kann in folgender Weise ausgedrückt werden: bei Gegenwart von Wasser oxydirt die Salpetersäure die schweflige Säure zu Schwefelsäure, während die Salpetersäure sich in Untersalpetersäure umwandelt: SO_2 und $NO_5 + HO = SO_3 + HO$ und NO_4. Die Untersalpetersäure wird durch die Gegenwart von Wasser sofort wieder in Salpetersäure und salpeterige Säure ($2\,NO_4$ und $HO = NO_5 + HO$ und NO_3) zerlegt. Doch auch die salpetrige Säure bildet beim Zusammenkommen mit mehr Wasser ebenfalls Salpetersäure und Stickstoffoxyd: $3\,NO_3$ und $HO = NO_5 + HO$ und $2\,NO_2$. Oder mit andern Worten: die Untersalpetersäure, welche durch die Oxydation der schwefligen Säure gebildet wird, liefert sofort wieder einen Antheil Salpetersäure, während gleichzeitig Stickstoffoxyd gebildet wird; das Stickstoffoxyd nimmt aber rasch Sauerstoff aus der Luft auf und verwandelt sich sofort wieder in Untersalpetersäure: NO_2 und $2\,O = NO_4$, so daß hier ein Prozeß in der Runde statt hat, durch welchen das Ausgangsprodukt auch das Endprodukt wird. Hierdurch erklärt es sich, daß kleine Mengen Salpetersäure bei Gegenwart von Feuchtigkeit und Luft große Quantitäten schwefliger Säure in Schwefelsäure umwandeln können.

Um sich von diesen bei der Fabrikation der englischen Schwefelsäure vorkommenden Reaktionen zu überzeugen, stellt man den Versuch so an, daß man in einen großen Glasballon B (Fig. 13) aus einem kleinen Kolben a schwef-

Fig. 13.

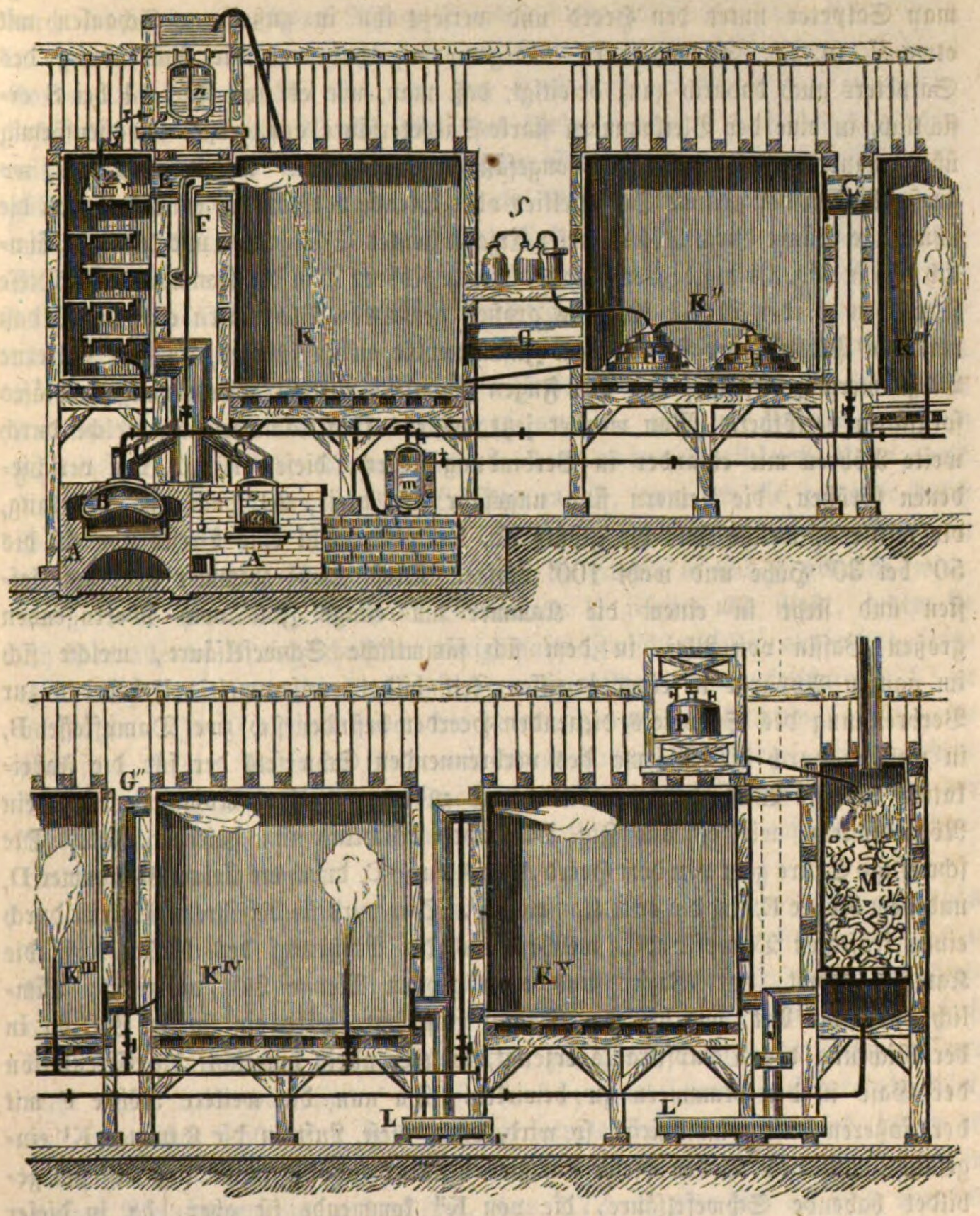


lige Säure, aus dem zweiten Kolben b Stickstoffoxyd und aus dem dritten Kolben c Wasserdampf leitet. Um die gehörige Menge Luft diesem Gasgemische zuzuführen, verbindet man mit dem Tubus t einen mit Luft gefüllten Gasometer oder die Düse eines einfachen Gebläses. Durch d entweicht der übrig bleibende Stickstoff der Luft, sowie eine kleine Menge der unverbundenen Gase. In B sieht man zunächst rothe Dämpfe auftreten, da das Stickstoffoxyd sich in Untersalpetersäure verwandelt, diese zerlegt sich aber in der angeführten Weise durch den Wasserdampf, indem sie Salpetersäure bildet, welche die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt, und dadurch wiederum in Stickstoffoxyd zurückgeführt wird, welches letztere dann sofort seine Rolle wiederholt; die verdünnte Schwefelsäure verdichtet sich an den kalten Wänden des Ballons und sammelt sich an dessen Boden an. Ein wesentliches Erforderniß, aber zugleich ein Uebelstand für die Darstellung der Schwefelsäure nach dieser Methode ist, daß eine hinreichende Menge Wasser als Dampf zugeführt werden muß, denn sonst geht die Zerlegung der Untersalpetersäure nur schwierig vor sich, und es bildet sich eine krystallinische Verbindung von $NO_3 + 2\,SO_2$ mit Wasser, welche sich in der Schwefelsäure auflöst, diese verunreinigt und einen Verlust an salpetriger Säure herbeiführt. Die Schwefelsäure wird durch die nöthige Menge Wasser als eine nur wenig concentrirte Säure erhalten.

Da die Schwefelsäure unstreitig die wichtigste aller Säuren ist, so stellt man sie nach dem angeführten Prozeß, in großen Bleikammern fabrikmäßig, in ungeheuren Quantitäten dar.

Fig. 14 gibt ein Bild einer vollkommenen Einrichtung solcher Bleikammern,

Fig. 14.



wie solche in der neueren Zeit vielfach angewendet wird. A und A' sind zwei neben einander liegende Oefen, von denen A einen Durchschnitt A' die Vorderansicht derselben vorstellt. Auf der flachen Sohle des Heerdes, welche entweder aus einer eisernen Pfanne, oder aus guten feuerfesten Thonsteinen besteht, wird der zerkleinerte Schwefel verbrannt, die eiserne Thüre a, welche die vordere Oeffnung des Ofens verschließt, wird so weit geöffnet, daß hinreichend Luft eintritt, um allen Schwefel zu schwefliger Säure zu verbrennen und noch einen ziemlichen Ueberschuß unverbrannter Luft in die Bleikammern gelangen zu lassen. Um gleichzeitig die nöthigen Quantitäten der Stickstoffoxyde zu entwickeln, mengte

man früher den Schwefel mit 5 bis 8% Natronsalpeter, in neuerer Zeit bringt man Salpeter unter den Heerd und versetzt ihn in gußeiserne Schaalen mit etwa ½ G.-Th. Schwefelsäure. Gegenwärtig hat man die Anwendung des Salpeters auch dadurch ganz beseitigt, daß man, wie es aus Fig. 14 bei S ersichtlich, in eine der Bleikammern starke Salpetersäure auf große, terrassenförmig über einander gestellte, poröse Thongefäße H fließen läßt. An einigen Orten, wo große Massen von reinem Schwefelkies oder Blende vorkommen, entwickelt man die schweflige Säure durch Rösten dieser Erze in kleinen Schachtöfen und leitet sie, ähnlich wie in Fig. 14 angegeben, durch bleierne Röhren C in die Kammern ein. Diese Kammern werden in der Art aus großen gewalzten Bleiplatten construirt, daß man die Platten, um sie vor dem Zusammenbiegen zu schützen, an eine hölzerne Verzimmerung befestigt, und ihre Fugen sämmtlich mittelst eines Knallgasgebläses sorgfältig verlöthet. Man wendet jetzt meistens fünf Kammern an, welche durch weite Röhren mit einander in Verbindung stehen; dieselben sind von verschiedenen Größen, die kleinern sind ungefähr 15′ breit, 20′ hoch und 25′ lang, die mittlere, welche stets die größte ist, hat aber wohl eine Breite von 40 bis 50′ bei 30′ Höhe und wohl 100′ Länge. Diese große Kammer liegt am tiefsten und steht in einem die Kammer um einige Zoll noch überragenden großen Bassin von Blei, in dem sich sämmtliche Schwefelsäure, welche sich im ganzen Apparat in einer gewissen Zeit bildet, ansammelt. Ueber den zur Verbrennung des Schwefels dienenden Heerden befinden sich zwei Dampfkessel B, in welchen durch die Wärme des verbrennenden Schwefels der für die Fabrikation nöthige Wasserdampf gebildet und zu den einzelnen Kammern durch ein Röhrensystem, wie es aus Fig. 14 näher ersichtlich ist, geleitet wird. Die schweflige Säure geht von dem Heerd A aus, durch C, durch die kleine Vorkammer D, und dem Rohre E, in die erste Kammer K^I. Hier wird sie bei ihrem Eintritt durch einen kräftigen Dampfstrahl, welcher aus der Mündung des Rohrs F in die Kammer strömt, mit Wasser und einer großen Menge Luft vermischt; nämlich durch die Art, wie hier der Dampf einströmt, wird ein starker Luftzug in der Richtung des Dampfstrahls erzeugt, welcher allein hinreicht, die Circulation der Gase in den Kammern zu bewirken. Da nun die weitere Röhre F mit der äußeren Luft communicirt, so wird, durch diese, Luft in die Kammer K^I eingesaugt. Auf dem Boden dieser Kammer befindet sich die in K^I und K^II sich gebildet habende Schwefelsäure, die von K^II kommende ist aber, da in dieser Kammer die Salpetersäure eingeleitet wird, ganz mit salpetriger Säure geschwängert, sie haucht dieselbe daher in K^I zum größten Theil aus, und verwandelt dadurch die schweflige Säure in Schwefelsäure. Die noch unverbundenen Gase treten dann durch das Rohr G in die zweite Kammer K^II, durch G^I und G^II in die dritte und vierte Kammer K^III und K^IV. Ehe man die Gase in die fünfte Kammer treten läßt, leitet man sie noch durch den flachen, von der äußeren Luft abgekühlten Bleikasten L. Hier haben die Gase um eine Menge Querwände einen langen Weg zu beschreiben, auf welchem sie durch Abkühlen von dem größten Theil der Dämpfe getrennt werden. Von hier gelangen sie

in die fünfte Kammer, in die man noch etwas frische Luft eintreten läßt, wodurch sich noch eine kleine Menge Schwefelsäure bildet, die Gase treten dann in einen zweiten Abkühlungskasten L' und dann durch das Rohr J in die kleine Condensationskammer M. Um den Zug noch mehr in der Gewalt zu haben, befindet sich auf M ein 20 bis 30' hohes Rohr, welches als Schornstein wirkt, während im Rohre J ein gut eingerichteter Schieber sich befindet und zur Regulirung des Zugs dient. In M ist ein Rost von starken Bleistäben, auf welchem harte poröse Coaks geschichtet sind, diese werden fortwährend mit Schwefelsäure von 60° B, welche in dem Reservoir P enthalten ist, durch den kleinen Schaukeltrog S gleichmäßig durchtränkt. Die Schwefelsäure hat bei dieser Concentration die größte Absorptionsfähigkeit für die Untersalpetersäure, weßhalb hier, den aus den Kammern ins Freie entweichenden Gasen, die letzten Antheile dieser wirksamen Säure entzogen werden. Die mit Untersalpetersäure gesättigte Schwefelsäure sammelt sich in dem untern Theil von M an, und fließt durch eine Röhre in den Behälter m ab, von wo sie zeitweise durch Dampf, welchen man in den oberen Theil von m einströmen lassen kann, in die über der ersten Kammer befindlichen Reservoire n und p gedrückt wird. Aus p wird dieselbe in die kleine Vorkammer D geleitet und fließt, indem sie sich über alle in D eingeschalteten horizontalen Zwischenwände ausbreitet, cascadenartig herab, um sich dann mit der neugebildeten Schwefelsäure in K' zu vereinigen. In D erfährt daher die in entgegengesetzter Richtung aufsteigende schweflige Säure, durch die hier vorhandene Untersalpetersäure, schon größten Theils die nöthige Oxydation. Durch Anwendung des Coaksapparats und der Vorkammer D hat man den Verbrauch an Salpetersäure bis auf $^1/_3$ des früheren zu beschränken gewußt.

Da der Schwefel nie ganz rein ist und ein Theil desselben unverbrannt als Schwefeldampf aus dem Heerde mit fortgeführt wird, so setzt sich in den ersten Kammern sehr bald ein dicker Schlamm ab, welcher außer schwefelsaurem Bleioxyd und Schwefel nicht selten Arsenik, Selen u. s. w. enthält. Der Zufluß des Wasserdampfes muß so regulirt werden, daß das spec. Gew. der Schwefelsäure nicht unter 1,35 herabsinkt, weil sie sonst zu viel schweflige Säure absorbirt, und nicht über 1,50 steigt, da dann Untersalpetersäure absorbirt wird, indem es an Wasser zu deren Zersetzung fehlt. Die Kammersäure dampft man zunächst in großen Bleipfannen bis zu dem spec. Gew. 1,72 ab, von hier an wird aber die Temperatur zu hoch und das Blei zu stark angegriffen, weßhalb die weitere Concentration in Glasretorten oder in den größeren Fabriken in Destillirblasen von Platin vollendet wird. Die letzten Antheile Wasser, welche hierbei abdestilliren, sind stark sauer, weßhalb man diese gesondert auffängt und wieder mit der Kammersäure mischt; auch treibt man die Entwässerung höchstens bis zu dem spec. Gew. 1,84, während sie erst bei dem spec. Gew. 1,85 vollständig concentrirt ist. Daher rührt es, daß man bei dieser Fabrikation meist eine größere Ausbeute an Schwefelsäure erhält, als die Rechnung verlangt.

Die gewöhnliche Schwefelsäure ist nie ganz rein, sie enthält stets kleine

Mengen schwefelsaurer Salze, namentlich schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaure Kalkerde, schwefelsaures-Natron oder Kali; dann enthält sie schweflige Säure, meist auch Salpetersäure und salpetrige Säure, nicht selten auch kleine Mengen von arseniger Säure.

Um die Schwefelsäure von diesen nachtheiligen Begleitern zu befreien, setzt man während des Abdampfens in den Bleipfannen ungefähr ¼ Prozent schwefelsaures Ammoniak hinzu, wodurch, unter gegenseitiger Zersetzung der Salpetersäure und salpetrigen Säure mit dem Ammoniak, Stickstoffoxydul und Stickstoff gebildet werden, die bei der hohen Temperatur vollständig entweichen. Von der arsenigen Säure wird die Schwefelsäure am besten durch Zusatz einer kleinen Menge von Schwefelbarium befreit; dieses bildet mit der Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff, welcher die arsenige Säure als unlösliches Schwefelarsenik niederschlägt, während das Barium unlösliche schwefelsaure Barytерde bildet. Von der schwefligen Säure kann man sie durch Aufkochen mittelst Chlorwasser befreien, was aber nicht in der Platinretorte geschehen darf. Soll die Schwefelsäure chemisch rein sein, so muß die so gereinigte Säure noch überdestillirt werden.

Die Schwefelsäure war schon den Alten bekannt; schon Basilius Valentinus bereitete sie aus dem Eisenvitriol; ihre Darstellung aus Schwefel wurde erst zu Anfang des 18. Jahrhunderts in England entdeckt und noch später ihre Zusammensetzung von Lavoisier untersucht.

Unterschwefelsäure (Dithionsäure) S_2O_5 = 72 oder 900, in 100 Th. 44,44 S und 55,56 O. Dieselbe bildet eine farb- und geruchlose, stark saure Flüssigkeit von 1,35 spec. Gew. Sie muß unter der Luftpumpe concentrirt werden, da sie sich in der Wärme in schweflige Säure und Schwefelsäure zersetzt. Eisen und Zink löst sie unter Wasserstoffentwicklung auf. Chlor und Salpetersäure äußern in der Kälte keine Wirkung auf sie.

Die Unterschwefelsäure bildet sich am einfachsten durch Einleiten von schwefliger Säure in kaltes Wasser, in welchem fein gemahlenes Mangansuperoxyd (Braunstein) angerührt ist. Es verschwindet der Geruch nach schwefliger Säure, indem sich die schweflige Säure auf Kosten eines Antheils Sauerstoff des Braunsteins theils zu Unterschwefelsäure, theils zu Schwefelsäure oxydirt, welche Säuren, mit Manganoxydul verbunden, sich in Wasser auflösen: $2\,MnO_2 + 3\,SO_2 = MnO\,.\,S_2O_5 + MnO\,.\,SO_3$. Setzt man zu dieser Lösung Barythydrat, so scheidet dieses das Manganoxydul ab und es bildet sich schwefelsaure und unterschwefelsaure Barytерde, welche erstere unlöslich ist, daher mit dem Manganoxydul niederfällt. Aus der Lösung kann man die unterschwefelsaure Barytерde krystallirt erhalten. Mittelst Schwefelsäure kann man auch aus diesem Salz die Baryterde ausfällen und so die Säure isoliren. Das Barytsalz dient zur Darstellung der übrigen unterschwefelsauren Salze.

Unterschweflige Säure (Dithionige Säure) S_2O_2 = 48 oder = 600, in 100 Th. 66,67 S und 33,33 O. Sie bildet sich entweder durch Desoxydation der schwefligen Säure, indem man schwefligsaure Salze mit überschüssigem Schwefel kocht, oder daß man Zink in wässeriger schwefliger

Säure auflöst, wobei schwefligsaures und unterschwefligsaures Zinkoxyd gebildet werden, $2 Zn + 3 SO_2 = ZnO . S_2O_2 + ZnO . SO_2$, oder durch Kochen von Kali-, Natron- oder Barythydrat mit überschüssigem Schwefel; es entstehen hierbei neben Schwefelmetallen unterschwefligsaure Salze: $3 KO + 12 S = 2 KS_5 + KO . S_2O_2$.

Es ist bis jetzt nicht gelungen, die unterschweflige Säure unzersetzt abzuscheiden und sie ist daher nur in Verbindung mit Basen bekannt.

Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff.

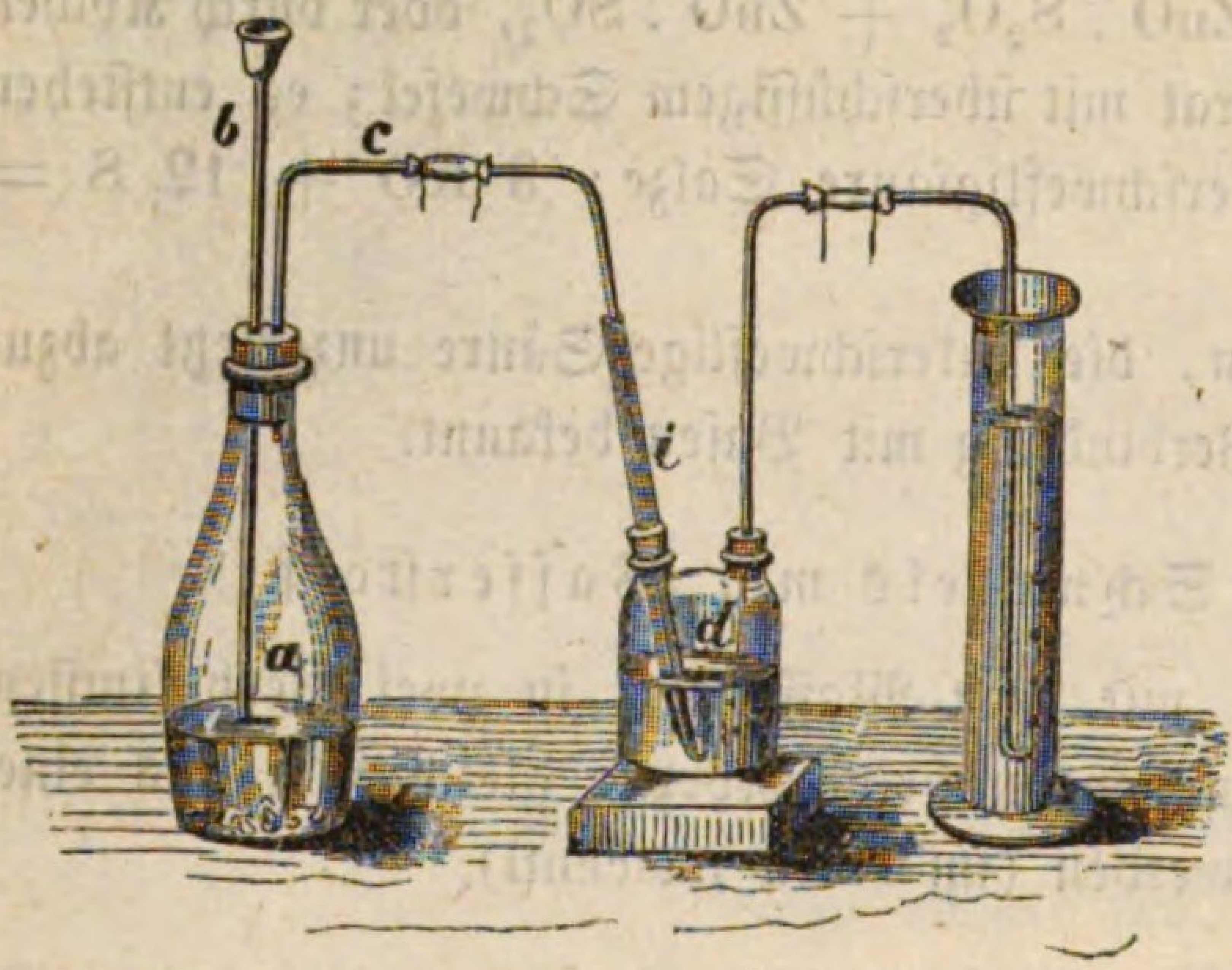
Der Schwefel verbindet sich mit dem Wasserstoff in zwei Verhältnissen, aber nicht direkt, sondern nur dann, wenn beide Körper gleichzeitig aus einer andern Verbindung ausgeschieden werden (im statu nascenti).

Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid, Hydrothionsäure) $HS = 17$ oder 212, in 100 Th. 5,81 H und 94,19 S. Er kommt nicht selten in der Natur fertig gebildet vor, besonders in manchen Mineralquellen, denen er den Geruch und Geschmack nach faulen Eiern ertheilt.

Er ist ein farbloses, coercibles Gas von höchst ekelhaftem Geruch und stark giftigen Eigenschaften. Bei 0° hat es ein spec. Gew. von 1,19; durch einen Druck von 14—16 Atmosphären verdichtet es sich zu einer wasserhellen, sehr beweglichen Flüssigkeit von 0,9 spec. Gew., die bei —50° krystallinisch erstarrt; es ist leicht entzündlich und verbrennt in der Luft mit blauer Flamme zu schwefliger Säure und Wasser; fehlt es bei dieser Verbrennung an Luft, so wird es durch die hohe Temperatur zerlegt, indem sich ein Theil des Schwefels ausscheidet, ebenso wird es durch Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, concentrirte Schwefelsäure und selbst durch den Sauerstoff der Luft allmälig zerlegt. Kaltes Wasser löst sein 2—3faches Volum, Alkohol sein 5faches Volum davon auf. Enthält das Wasser Luft gelöst, so trübt sich bald das mit Schwefelwasserstoff geschwängerte Wasser durch sich ausscheidenden Schwefel. Sowohl die wässerige Lösung, als auch das Schwefelwasserstoffgas röthen schwach das Lakmuspapier. Mit den Lösungen der meisten Metallsalze zerlegt sich der Schwefelwasserstoff in der Art, daß sich unlösliche Schwefelmetalle ausscheiden, während der Sauerstoff des Metalloxyds mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs Wasser bildet und die mit der Basis verbunden gewesene Säure frei wird. Hierauf gründet sich die vielfache Anwendung des Schwefelwasserstoffs in der analytischen Chemie zur Erkennung und Scheidung der Metalloxyde.

Der Schwefelwasserstoff bildet sich leicht durch Verwesung schwefelhaltiger organischer Materien, z. B. in Abtritten, faulen Eiern u. s. w. In den Laboratorien stellt man denselben stets durch Zersetzung von Schwefelmetallen mit verdünnten Säuren dar, am gewöhnlichsten mittelst Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure $FeS + SO_3 + HO = FeO . SO_3 + HS$. Da diese Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht von statten geht, so wendet man am besten den in (Fig. 15) dargestellten Apparat an. In die Flasche a bringt man einige

Fig. 15.



Stücke Schwefeleisen, übergießt es einige Zoll hoch mit Wasser und setzt durch die Eingußröhre b nach und nach verdünnte Schwefelsäure zu. Das Gas entwickelt sich augenblicklich und entweicht durch c, während das sich bildende schwefelsaure Eisenoxydul sich in Wasser auflöst. Da bei rascher Entwickelung das Gas leicht kleine Mengen Schwefelsäure und schwefelsaures Eisenoxydul mit fortführt, so läßt man das Gas vor dem Gebrauch noch durch die halb mit Wasser gefüllte Waschflasche d gehen. Zweckmäßig richtet man diese so ein, daß man die Gasleitungsröhre c in das weitere Rohr i stecken kann, durch die eigenthümliche Stellung dieser Röhre ist, wie aus Fig. 15 ersichtlich, keine besondere luftdichte Verbindung derselben nöthig. Diese Vorrichtung wendet man namentlich überall da an, wo der Gasentwicklungsapparat bald mit, bald ohne Waschflasche benützt wird.

Der Schwefelwasserstoff wurde 1772 von Scheele als besondere Gasart unterschieden und 1796 von Berthollet als aus Schwefel und Wasserstoff bestehend erkannt.

Doppeltschwefelwasserstoff (Wasserstoffschwefel) HS_2. Wird eine Mehrfach-Schwefelcalcium- oder Schwefelkaliumlösung in Chlorwasserstoffsäure gegossen, so wird die Flüssigkeit milchig und es setzt sich aus derselben eine gelbe, ölartige, widerlich riechende Flüssigkeit zu Boden, die ein schwefelreicherer Schwefelwasserstoff ist. An der Luft oder auch unter reinem Wasser zersetzt er sich bald in Schwefel und Schwefelwasserstoffgas. Die leichte Zersetzbarkeit dieses Stoffes verhinderte bis jetzt eine genaue Kenntniß seiner Zusammensetzung.

Selén

Selenium Se = 39,3 oder 491.

Das Selén kommt nur sehr selten und sehr spärlich in der Natur vor, hauptsächlich an einige Metalle gebunden, namentlich als Selénblei. Kleine Mengen finden sich auch in dem Schwefel mancher vulkanischen Gegenden; ebenso enthalten die Schwefelkiese häufig Spuren davon. Hieraus erklärt es sich auch, daß nicht selten Spuren von Selén in der Schwefelsäure vorkommen und der Schlamm einiger Schwefelsäure-Kammern reich daran ist, indem alles

Selén aus seinen Sauerstoffverbindungen leicht durch schweflige Säure reducirt und abgeschieden wird.

Fein zertheilt oder frisch gefällt, bildet es ein dunkelrothes Pulver von unangenehmem, faulem, dem Rettig ähnlichen Geruch. Es schmilzt und kann hierdurch, ganz wie der Schwefel, in drei verschiedenen Zuständen erhalten werden, bei ungefähr 700° destillirt es in Form von dickem, gelbem Dampf über, an der Luft verbrennt es mit blauer Farbe. Vor dem Ersteren bildet es eine zähe, fadenziehende Masse, die in Formen gedrückt werden kann; es zeigt einen glasigen Bruch und ist in dünnen Schichten mit dunkelblutrother Farbe durchsichtig. Sein spec. Gew. variirt zwischen 4,2 bis 4,8; es hat bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden können.

Um das Selén aus den feingepulverten Selénmetallen oder aus dem unreinen Selénschwefel der Bleikammern darzustellen, digerirt man diese mit Kalilauge, wodurch sich, neben viel Schwefelkalium, Selénkalium bildet, welches sich in Auflösung befindet. Läßt man diese Lösung in flachen Gefäßen offen an der Luft stehen, so scheidet sich nach und nach alles Selén pulverförmig aus; durch Zusammenschmelzen und Destillation erhält man es hieraus rein.

Das Selén wurde 1817 von **Berzelius** entdeckt und anfangs für Tellur gehalten. Da der Name Tellur von tellus (Erde) abgeleitet war, so benannte **Berzelius** diesen Begleiter des Tellur nach dem griechischen Namen des Trabanten der Erde — dem Monde — σεληνη.

Verbindungen des Selén. — Das Selén verbindet sich mit den meisten übrigen Elementen und verhält sich hiebei fast ganz wie der Schwefel, so daß die meisten seiner Verbindungen den analogen des Schwefels auch analog zusammengesetzt sind. — Mit dem Sauerstoff sind drei Verbindungen des Selén bekannt. Das Selénoxyd wird als die Verbindung angesehen, welche den eigenthümlichen unangenehmen Geruch des Selén zeigt und sich vorzugsweise beim Verbrennen des Selén an der Luft bildet. Die Zusammensetzung desselben ist aber bis jetzt nicht näher bekannt. — Die selénige Säure $= S_2O_2$ bildet sich durch Verbrennen von Selén in reinem Sauerstoffgas. Nimmt man diese Verbrennung in einer Glasröhre vor, so sublimirt sich die selénige Säure an den kältern Theilen der Röhre in Gestalt feiner weißer Krystallnadeln. Sie löst sich leicht im Wasser und wird leicht durch Zink, schweflige Säure u. s. w. zu Selén reducirt. — Die Selénsäure $= SeO_3$ ist eine starke Säure und der Schwefelsäure sehr ähnlich. Man erhält sie durch Zusammenschmelzen von Selén oder Selénblei mit salpetersaurem Kali, wobei sich selénsaures Kali bildet. Versetzt man dessen Lösung mit einem löslichen Bleisalz, so erhält man schwerlösliches selénsaures Bleioxyd, aus welchem man mittelst Schwefelwasserstoff die Selénsäure abscheiden kann, indem sich Schwefelblei bildet, während die Selénsäure im Wasser gelöst bleibt. $PbO . SeO_3 + HS = PbS + HO . SeO_3$. Concentrirt man diese Lösung durch Abdampfen, so erhöht sich deren Siedepunkt bis zu 290°, bei welcher Concentration sie das spec. Gew. 2,6 besitzt. Erhitzt man sie höher, so zersetzt sie sich in Sauerstoff und selénige Säure. Die Selénsäure

wird nicht durch schweflige Säure, wohl aber durch Chlorwasserstoffsäure zu seléniger Säure reducirt, indem letztere sich damit zu Chlor und Wasser zersetzt.

Mit dem Wasserstoff bildet das Selén eine dem Schwefelwasserstoff sehr ähnliche Verbindung, die ebenfalls giftig ist und an allen Theilen des Körpers, auf die es wirkt, heftige Schmerzen erregt und auf der Haut bleibende rothbraune Flecken erzeugt.

Mit dem Schwefel schmilzt das Selén leicht in allen Verhältnissen zusammen.

Tellur

Tellurium Te = 64 oder 806,5.

Das Tellur, der zweite, dem Schwefel sehr nahe stehende Körper, findet sich gleich dem Selén ebenfalls nur sehr sparsam in der Natur und zwar entweder gediegen oder in Verbindung mit einigen Metallen, namentlich mit Wismuth, dann mit Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Blei oder auch mit Schwefel und Selén.

In seinen äußeren physikalischen Eigenschaften stimmt es vollständig mit den Metallen überein und hat die größte Aehnlichkeit mit dem Antimon; es ist silberweiß, stark metallglänzend, von krystallinisch blätterigem Gefüge, spröde, krystallisirt in Rhomboëdern. Sein spec. Gew. ist 6,2, ist schmelzbar und in höherer Temperatur selbst destillirbar. An der Luft verbrennt es mit bläulicher Flamme, eigenthümlichem Geruch und dickem Rauche zu telluriger Säure. Von heißer Schwefelsäure, ebenso von Salpetersäure, Königswasser wird es ebenfalls leicht zu telluriger Säure oxydirt und aufgelöst; in der Kälte löst concentrirte Schwefelsäure das Tellur mit Purpurfarbe auf; durch Verdünnung dieser Lösung mit Wasser scheidet es sich wieder pulverförmig aus.

Man kann es gerade so wie das Selén aus seinen Metallverbindungen darstellen, indem man durch Glühen des Tellurwismuth mit kohlensaurem Kali und Oel zunächst Tellurkalium bildet, aus dessen Lösung sich dann das Tellur an der Luft von selbst abscheidet.

Verbindungen des Tellur. — Mit dem Sauerstoff bildet es, analog dem Selén, die schon erwähnte tellurige Säure = TeO_2, einen weißen, festen, in Wasser löslichen, sauer reagirenden Körper, der in starker Hitze schmilzt und sich verflüchtigt, und die Tellursäure = TeO_3. Diese bildet sich ganz wie die Selénsäure, krystallisirt in farblosen, säulenförmigen Krystallen, löst sich in Wasser und reagirt stark sauer. Durch Erhitzen verliert sie ihr Wasser und wird gelb; beim Glühen zersetzt sie sich in Sauerstoff und tellurige Säure.

Mit dem Wasserstoff bildet das Tellur, wie der Schwefel und das Selén, eine gasförmige Verbindung: Tellurwasserstoff = HTe. Ebenso vereinigt es sich leicht mit dem Schwefel.

Das Tellur wurde 1782 von Müller von Reichenstein entdeckt und später von Magnus und Berzelius genauer untersucht.

III. Gruppe: Chlor, Brom, Jod und Fluor.

Chlor

Chlorum Cl = 35,5 oder 444.

Das Chlor kommt in der Natur in großer Verbreitung vor, doch findet es sich niemals frei, sondern stets gebunden, hauptsächlich an Metalle, mit welchen es sogenannte Haloidsalze bildet; unter diesen sind das Chlornatrium (Kochsalz), Chlorkalium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, welche Bestandtheile des Meerwassers ausmachen, die verbreitetsten; auch findet es sich in Verbindung mit Wasserstoff in den salzsauren Dämpfen vieler Vulkane.

Das Chlor ist ein gelbgrünes Gas von ganz eigenthümlichem, unangenehmem, die Athmungswerkzeuge stark angreifendem Geruch und zusammenziehendem Geschmack; in größerer Menge eingeathmet, wirkt es tödtlich. Es ist beinahe $2^1/_2$mal schwerer als die Luft; sein spec. Gew. ist 2,44, so daß 1 Liter 3,17 Gramm wiegt. Wird das Chlor zu $^1/_5$ seines Volums zusammengedrückt, so verdichtet es sich zu einer gelbgrünen Flüssigkeit von 1,33 spec. Gew. Das Chlor ist nicht brennbar, viele Körper vereinigen sich aber damit unter lebhafter Feuererscheinung, so z. B. Phosphor, unächtes Blattgold, fein gepulvertes Antimon. In Folge seiner großen chemischen Verwandtschaft, namentlich zum Wasserstoff, zerstört es viele organische Körper, besonders die Pflanzenpigmente, indem es denselben einen Theil ihres Wasserstoffs entzieht, wodurch diese meist entfärbt werden, so daß die bleichende Kraft des Chlors und einiger seiner Verbindungen auf einer durch das Chlor herbeigeführten Oxydation oder auf der eben angeführten Zersetzung durch Wasserstoffentziehung beruht. Vom Wasser wird das Chlor stark absorbirt, indem es sich gelb färbt, den Geruch und sonstige Eigenschaften des Chlors annimmt; bei + 10° verschluckt das Wasser beinahe 3 Volum Chlorgas. Da Quecksilber sich auch mit dem Chlor direkt vereinigt, so fängt man es am besten über 40 bis 50° warmem Wasser auf, welches nur wenig Chlorgas absorbirt.

Bei 0° verbindet es sich mit dem Wasser zu einem krystallisirenden Chlorhydrat = Cl + 10 HO, welches sich beim Erwärmen in Chlorgas und gesättigtes Chlorwasser zerlegt. Bewirkt man diese Zersetzung in einer rechtwinkelig gebogenen, starkwandigen Glasröhre und verschließt, nachdem das feste Chlorhydrat in den einen Schenkel gebracht ist, auch den andern Schenkel durch Zuschmelzen, so verdichtet sich in diesem ganz verschlossenen Apparat das Chlor durch den eigenen Druck der einzelnen Theilchen auf einander.

Man stellt das Chlorgas entweder aus einem Gemische von gemahlenem Manganhyperoxyd (Braunstein) und Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) oder aus einem Gemenge von Chlornatrium (Kochsalz), Braunstein und verdünnter Schwefelsäure dar und zwar wendet man hierbei auf 1 Th. Kochsalz $^3/_4$ Th. Braunstein, $1^2/_3$ Th. englische Schwefelsäure mit einem gleichen Gewichte Wasser verdünnt an. In den Laboratorien nimmt man diese Darstellungen in Glasgefäßen, in welchen man die Gemische erwärmen kann, vor; in den Fabriken bedient man sich hierzu großer Steingut- oder Bleigefäße, oder selbst auch gemauerter Tröge, welche aus kieseligen Sandsteinen konstruirt sind und die durch Wasserdampf geheizt werden.

Bei ersterer Darstellungsweise verbindet sich der Sauerstoff des Braunsteins mit dem Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure und bildet Wasser. Die Hälfte des Chlors verbindet sich mit dem Mangan des Braunsteins zu Chlormangan, während die andere Hälfte Chlor entweicht. $MnO_2 + 2\,HCl = MnCl + 2\,HO + Cl$. Bei der Darstellung aus Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure bildet sich zunächst Chlorwasserstoffsäure, die dann durch die Gegenwart des Braunsteins, wie eben angeführt wurde, weiter zerlegt wird. Da sich aber hier die Schwefelsäure mit dem Manganoxydul verbindet, so entweicht die ganze Menge des Chlors. Die zwei hierbei nach einander stattfindenden Zersetzungen lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken: $NaCl + HO + 2\,SO_3 = NaO\,.\,SO_3 + SO_3 + HCl$ und $NaO\,.\,SO_3 + SO_3 + HCl + MnO_2 = NaO\,.\,SO_3 + MnO\,.\,SO_3 + HO + Cl$.

Will man ganz reines und trockenes Chlorgas darstellen, wie es häufig zu analytischen Zwecken gebraucht wird, so muß man das sich entwickelnde Chlor, um es von aller Salzsäure zu befreien, durch eine mit Wasser halb gefüllte Waschflasche und dann, um es zu trocknen, durch eine Röhre leiten, welche entweder mit Chlorcalciumstücken oder noch besser mit Bimssteinstückchen, die mit concentrirter Schwefelsäure durchtränkt sind, gefüllt ist; das wohlgetrocknete Chlorgas leitet man dann durch eine lange Gasleitungsröhre bis auf den Boden einer gutgetrockneten Flasche, oder noch besser, eines hohen Cylinders, welchen man mit Papier bedeckt. Das schwere Chlorgas verdrängt allmälig die Luft und erfüllt nach und nach das ganze Gefäß mit reinem Chlorgas, dessen immer höher steigendes Niveau man durch die grüne Farbe des Chlors wahrnehmen kann.

Zu technischen Zwecken stellt man ein unreines Chlorgas auch aus Kochsalz, geröstetem Schwefelkies und Luft dar; während man erstere in einer irdenen Röhre glüht, leitet man trockene Luft darüber. Der Sauerstoff der Luft oxydirt das Natrium des Kochsalzes zu Natron, welches dann mit der Schwefelsäure des gerösteten Kieses sich verbindet und mit dem Eisenoxyd in der Röhre zurückbleibt, während das Chlor mit einem Ueberschuß der Luft und viel Stickstoffgas entweicht. Auch wendet man hierzu direkt die salzsauren Dämpfe, welche in den Sodafabriken aus den Zersetzungsöfen entweichen, an, indem man sie, mit einem gleichen Volumen Luft gemengt, erst durch einen Trockenkanal, welcher

mit Schwefelsäure befeuchtete Coaksstücke enthält, und dann durch glühende Thonröhren, welche mit Ziegelstücken gefüllt sind, leitet. Hier verbrennt der Wasserstoff der Salzsäure auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, während das Chlor frei wird.

Das Chlor hat eine ausgebreitete Anwendung: als Gas benützt man es zum Bleichen von Leinen, Kattun, Lumpen zur Papierfabrikation, zum Räuchern in Krankenhäusern, zur Zerstörung übelriechender, ansteckender gasförmiger Stoffe (Miasmen). In Auflösung findet es Anwendung in der Medicin, in der Metallurgie zur Lösung und Scheidung des Goldes u. s. w.

Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt und dephlogistisirte Salzsäure genannt. Davy taufte es später nach seiner Farbe (gelbgrün, χλωρος) Chlor.

Das Chlor geht mit allen Grundstoffen Verbindungen ein und besitzt zu vielen eine größere Verwandtschaft, als der Sauerstoff und der Schwefel.

Verbindungen des Chlors mit dem Sauerstoff.

Man kennt bis jetzt fünf Oxydationsstufen des Chlors, die alle Säuren sind, von denen sich aber keine direkt darstellen läßt; dieselben sind: die unterchlorige Säure = ClO, die chlorige Säure ClO_3, die Unterchlorsäure ClO_4, die Chlorsäure ClO_5 und die Ueberchlorsäure ClO_7.

Chlorsäure: ClO_5 = 75,5 oder 944, in 100 Th. 47,02 Cl und 52,98 O. Leitet man in die Lösung von kaustischen oder kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden, Chlorgas, so bildet sich neben einer großen Menge von Chlormetall, Chlorsäure, welche mit einem Theil der angewandten Basis ein chlorsaures Salz bildet. Die Bildung des chlorsauren Kalis wird durch die Gleichung $6\,Cl + 6\,KO = 5\,KCl + KO\,.\,ClO_5$ ausgedrückt. Da dieses Salz schwer löslich ist, so kann es leicht durch Krystallisation vom Chlorkalium getrennt werden.

Isolirt erhält man die Chlorsäure, wenn man das Kali, aus der Lösung des chlorsauren Kalis, mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure als Kieselfluorkalium, ausfällt. Da die abfiltrirte Lösung leicht noch einen Ueberschuß der zugesetzten Kieselfluorwasserstoffsäure enthält, so sättigt man dieselbe mit kaustischem Baryt, wodurch unlösliches Kieselfluorbarium und lösliche chlorsaure Baryterde entstehen, welche letztere man durch Abdampfen und Krystallisation leicht rein erhält. Aus dem chlorsauren Baryt kann man durch vorsichtiges Sättigen mit verdünnter Schwefelsäure die Chlorsäure rein abscheiden, wobei die Baryterde als ganz unlöslicher schwefelsaurer Baryt niederfällt. Durch Abdampfen, der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit, unter der Glocke der Luftpumpe, erhält man die Chlorsäure als eine saure, syrupdicke Flüssigkeit von 1,3 spec. Gew., die ähnlich der Salpetersäure riecht, das Lakmuspapier vorübergehend röthet und es dann sofort bleicht.

Schon bei + 40° zersetzt sich die Chlorsäure in zwei andere Oxydationsstufen des Chlors: in chlorige Säure und Ueberchlorsäure, $2\,ClO_5 = ClO_7 +$

ClO_3, von welcher die chlorige Säure entweder als Gas entweicht oder sich, je nach der Temperatur, noch weiter in ihre Elemente, Chlor und Sauerstoff, spaltet. Ebenso wird sie durch schweflige und phosphorige Säure, durch Schwefelwasserstoff, sowie auch durch organische Körper leicht zerlegt, indem sie an diese Stoffe Sauerstoff abgibt und dieselben höher oxydirt. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet sie Chlor und Wasser, $ClO_5 + 5\,HCl = 6\,Cl + 5\,HO$.

Ueberchlorsäure: $ClO_7 = 91{,}5$ oder 1144, in 100 Th. 38,80 Cl und 61,20 O. Sie bildet sich, wie schon erwähnt, aus der Chlorsäure durch gelindes Erwärmen; am besten stellt man sie jedoch durch Schmelzen von chlorsaurem Kali dar. Dieses Salz bildet nämlich bei seiner Zerlegung in der Hitze nicht geradezu Sauerstoff und Chlorkalium, sondern in der ersten Periode der Zersetzung Sauerstoff, Chlorkalium und überchlorsaures Kali. Unterbricht man bei der Darstellung des Sauerstoffs die Operation sobald das geschmolzene chlorsaure Kali anfängt zähflüssig zu werden, so besteht die Masse fast nur aus Chlorkalium und überchlorsaurem Kali, welche Salze man leicht durch Krystallisation von einander trennen kann: $2\,KO\,.\,ClO_5 = KO\,.\,ClO_7 + KCl + 4\,O$. Um sie von dem Kali abzuscheiden, verfährt man wie bei der Chlorsäure, doch da sie viel fester zusammengesetzt ist, so kann ihre verdünnte Lösung durch Verdampfen in der Wärme concentrirt und die Säure bei 200° durch Destillation gereinigt werden. Sie hat ein spec. Gew. von 1,65, röthet Lakmuspapier, ohne es zu entfärben, sie gibt ihren Sauerstoff an oxydirbare Körper, wie schweflige Säure, oder an organische Substanzen viel schwieriger ab, als die Chlorsäure.

Unterchlorsäure (Chloroxyd): $ClO_4 = 67{,}5$ oder 843, in 100 Th. 52,71 Cl und 47,29 O. Wird geschmolzenes chlorsaures Kali nach dem Erkalten mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade vorsichtig digerirt, so entweicht sie als Gas. In gut abgekühlten Gefäßen verdichtet sie sich zu einer hellrothen Flüssigkeit, die schon bei + 20° siedet; ihr dunkelgelbes Gas hat ein spec. Gew. von 2,74 und wird vom Wasser wie vom Quecksilber leicht verschluckt. Der Sauerstoff ist in ihr nur sehr lose an das Chlor gebunden; sie zersetzt sich schon durch gelindes Erwärmen unter heftiger Explosion, weßhalb bei ihrer Darstellung die größte Vorsicht nöthig ist. Ihre Verbindungen sind noch wenig bekannt.

Chlorige Säure: $ClO_3 = 59{,}5$ oder 744, in 100 Th. 59,67 Cl und 40,33 O. Auch sie ist ein gelbes Gas, welches vom Wasser ziemlich stark absorbirt wird. Sie bildet sich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf chlorsaures Kali, indem die salpetrige Säure der Chlorsäure Sauerstoff entzieht: $KO\,.\,ClO_5 + NO_3 = KO\,.\,NO_5 + ClO_3$. Am leichtesten erhält man sie durch Erhitzen eines Gemenges von chlorsaurem Kali, arsenige Säure und Salpetersäure; hier entzieht zunächst die arsenige Säure der Salpetersäure Sauerstoff und die dadurch gebildete salpetrige Säure wirkt alsdann desoxydirend auf die Chlorsäure. Auch ihre Verbindungen sind noch wenig untersucht.

Unterchlorige Säure: $ClO = 43{,}5$ oder 544, in 100 Th. 81,61 Cl und 18,39 O. Sie wird vorübergehend bei der Darstellung der Chlorsäure

gebildet, indem zunächst durch Einwirkung des Chlors auf die alkalische Lösung ein unterchlorigsaures Salz und ein Chlormetall entstehen: $2 KO + 2 Cl = KCl + KO . ClO$. Da die Lösungen dieser Salze eine stark bleichende Kraft besitzen, so nennt man sie auch wohl Bleichsalze und die Lösung Bleichflüssigkeit. Leitet man Chlor in Wasser, in welchem Quecksilberoxyd angerührt ist, so entsteht eine unlösliche Verbindung von Chlorquecksilber und eine schwache Lösung von unterchloriger Säure; wasserfrei erhält man sie durch Ueberleiten von trockenem Chlorgas über Quecksilberoxyd. Auch hierbei bildet sich, wenn jede Erwärmung vermieden wird, Chlorquecksilber und unterchlorige Säure, die als ein orangegelbes Gas entweicht, das in Röhren, welche von einem Kältegemische umgeben sind, zu einer tiefrothen Flüssigkeit verdichtet wird. Ihr Gas zersetzt sich beim Erwärmen mit Explosion. In Wasser ist sie sehr löslich, dasselbe nimmt über das 200fache seines Volums davon auf.

Die unterchlorige Säure gibt sehr leicht ihren Sauerstoff ab und ist daher ein kräftiges Oxydationsmittel; sie wirkt sehr bleichend und selbst zerstörend auf organische Stoffe, indem sie Chlor, Chlorwasserstoffsäure und Kohlensäure bildet.

Chlor mit Wasserstoff.

Das Chlor vereinigt sich mit dem Wasserstoff nur in einem Verhältniß und bildet damit eine starke Säure.

Chlorwasserstoff (Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure): $HCl = 36{,}46$ oder 456, in 100 Th. 2,74 H und 97,26 Cl. Beide Elemente haben sehr große Verwandtschaft zu einander und vereinigen sich leicht direkt mit einander. Mengt man Chlor und Wasserstoff in dem Verhältniß, wie sie Salzsäure bilden, so geht in nicht sehr hellen Räumen die Vereinigung nur allmälig vor sich, läßt man aber das direkte Sonnenlicht nur momentan auf ein solches Gemenge wirken, so vereinigen sich seine Bestandtheile unter heftiger Explosion; ebenso können sie durch einen hinzugebrachten brennenden Körper, oder durch ein unächtes Goldblatt, oder durch den electrischen Funken vereinigt werden. Häufig bildet sich Chlorwasserstoffsäure durch Einwirkung von Chlor auf wasserstoffhaltige Körper. — In den Laboratorien, wie in den Fabriken, stellt man sie stets durch Zersetzung von 7½ Th. Chlornatrium (Kochsalz) mittelst 12 Th. conc. Schwefelsäure in der Wärme dar: $NaCl + 2 SO_3 . HO = NaO . 2 SO_3 + HO + HCl$. Das Wasser der Schwefelsäure liefert also hierbei den Wasserstoff.

Die Chlorwasserstoffsäure ist, über Quecksilber aufgefangen, ein farbloses Gas, das an der Luft dicke weiße Nebel bildet, indem es Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und damit tropfbar-flüssige Salzsäure bildet; eingeathmet, greift es die Respirationsorgane vorübergehend stark an, reizt stark zum Husten, ohne aber weitere giftige Eigenschaften wie das Chlor zu besitzen. Sie hat ein spec. Gew. von 1,25, so daß 1 Liter 1,63 Gramm wiegt, durch starken Druck kann sie zu einer wasserhellen Flüssigkeit comprimirt werden.

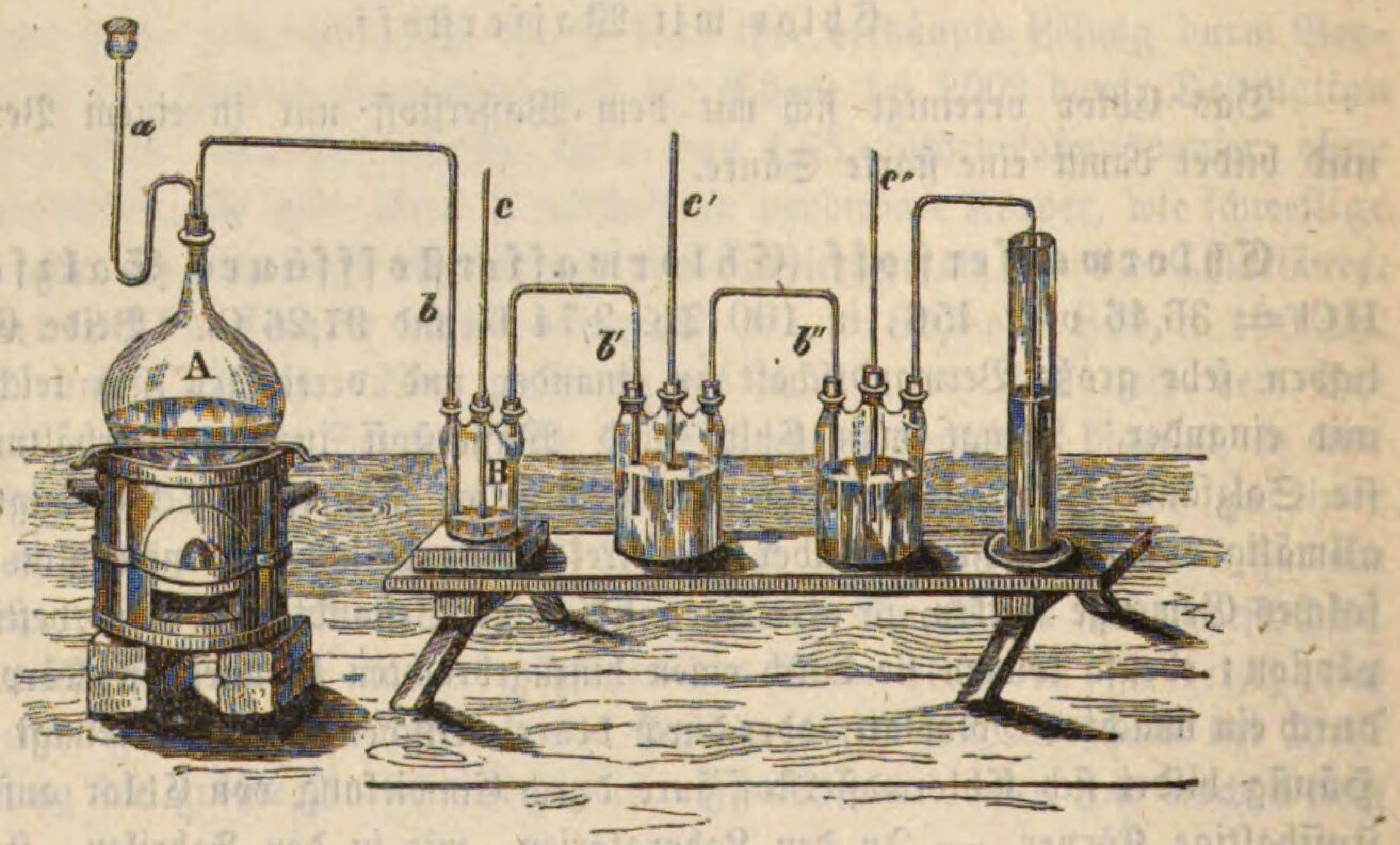
Die gasförmige Chlorwasserstoffsäure ist außerordentlich löslich in Wasser;

dasselbe kann in der Kälte das 500fache seines Volumens davon aufnehmen und bildet damit eine starksaure Flüssigkeit (flüssige Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure), welche bei ihrer vollständigen Sättigung das spec. Gewicht von 1,21 zeigt. Beim Erwärmen verliert die Salzsäure anfangs viel gasförmige Säure, bis sie bei 110° mit gleichbleibender Concentration überdestillirt. Diese Säure enthält 20% Chlorwasserstoffsäure und hat 1,1 spec. Gew. — Sie löst viele Metalle unter Wasserstoffentwickelung auf, ebenso löst sie die meisten Metalloxyde, indem sie dieselben in Metallchloride umwandelt.

Die Salzsäure findet in den Laboratorien wie in der Technik und in der Medicin eine ausgedehnte Anwendung und wird daher fabrikmäßig dargestellt; in ungeheuren Quantitäten wird sie in den Sodafabriken bei der Zersetzung des Kochsalzes durch Schwefelsäure als Nebenprodukt erhalten, wodurch sie gegenwärtig die billigste aller Säuren geworden ist.

In den Laboratorien stellt man die reine Salzsäure aus großen Glasretorten oder Kolben dar, welche man zweckmäßig in ein Sandbad einsetzt, um sie gleichmäßiger und gefahrloser erhitzen zu können. Der Kolben A (Fig. 16)

Fig. 16.



darf nur bis zu 1/3 mit Kochsalz angefüllt werden, da beim Beginn der Destillation das Gemenge sich stark aufbläht. Die Schwefelsäure wird durch die Röhre a, welche als Einguß- und Sicherheitsröhre dient, in den Kolben A allmälig zugesetzt. Mit A ist zunächst eine kleine Waschflasche B verbunden, in die man etwas Wasser oder auch etwas schwache Salzsäure vorschlägt. Das von mitübergerissener Schwefelsäure und Salzen gereinigte Gas wird dann in einem System von Woulf'schen Flaschen, die bis über die Hälfte mit reinem Wasser gefüllt sind, aufgefangen. Die Zuleitungsröhren b b′ b″ brauchen nur bis kaum unter das Niveau des Wassers zu reichen, da hierdurch sowohl der hydrostatische Druck, den das Gas zu überwinden hat, gering bleibt und der Apparat leichter dicht zu erhalten ist, als auch die mit Chlorwasserstoff-

säure geschwängerten Wassertheilchen fortwährend zu Boden sinken, so daß in den oberen Schichten die Absorption am raschesten vor sich geht. Die Flüssigkeit nimmt in den Flaschen durch die Aufnahme des Gases an Volumen zu und würde sich stark erwärmen, wenn man die Flaschen nicht durch kaltes Wasser kühl zu erhalten suchte. Sämmtliche Woulf'sche Flaschen müssen noch mit den Sicherheitsröhren c c' c'' versehen sein, um bei einem Nachlassen der Entwicklung das Zurücksteigen der Flüssigkeit von einer Flasche zur andern zu verhindern, welches sonst wegen der großen Absorptionsfähigkeit des salzsauren Gases von Wasser leicht eintreten kann. Sobald die Gasblasen unverschluckt durch die Flüssigkeit entweichen, ist die Säure vollständig gesättigt, so daß sie, an die Luft gebracht, leicht kleine Mengen salzsaures Gas aushaucht und raucht.

In den chemischen Fabriken bedient man sich, zur Darstellung reiner Säure, großer Destillationsgefäße und Vorlagen von hartgebranntem Steinzeug, oder man wendet auch gußeiserne Retorten an, aus welchen jedoch die Säure nie rein, sondern immer eisenhaltig erhalten wird.

Die gewöhnliche, im Handel vorkommende Salzsäure enthält stets Chloreisen, welches sie gelb färbt, dann Schwefelsäure und schwefelsaure Salze, häufig auch Chlor oder schweflige Säure. Um die rohe Säure zu reinigen, braucht man sie nur nochmals zu destilliren; in die wohl abgekühlte Vorlage schlägt man etwas Wasser vor, um das anfangs entweichende salzsaure Gas zu absorbiren; destillirt die Säure unzersetzt über, so wechselt man die Vorlage und destillirt den Inhalt der Retorte bis auf $\frac{1}{4}$ des früheren Inhalts ab; um freie Schwefelsäure zurückzuhalten, ist es gut, der rohen Salzsäure vor der Destillation etwas Kochsalz zuzusetzen.

Die Chlorwasserstoffsäure war schon im 15. Jahrhundert bekannt; Priestley stellte sie gegen Ende des vorigen Jahrhunderts als Gas dar, worauf Davy, Gay-Lussac und Thénard sie genauer untersuchten.

Königswasser. Hierunter versteht man ein Gemisch von Chlorwasserstoffsäure mit Salpetersäure, welche gewöhnlich in dem Raumverhältniß von 2 oder 3 zu 1 mit einander gemengt werden. Es dient zum Auflösen des Goldes, Platins u. s. w. und verdankt seine lösende Kraft seinem Gehalt an freiem Chlor und salpetriger Säure. Es ist dunkelgelb bis braunroth; beim Erwärmen entwickelt sich neben Chlor ein Gas, das, stark abgekühlt, zu einer schon bei — 7° siedenden Flüssigkeit sich verdichtet und ein Gemenge der Verbindungen $NO_2\ Cl_2$ und $NO_2\ Cl$ ist.

Chlorstickstoff: $NCl_3 = 120{,}5$ oder 1506. Er bildet eine gelbe, ölige Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, scharfem Geschmack und 1,653 spec. Gew. Im luftverdünnten Raum mäßig erwärmt, destillirt er unverändert über bei 100° zersetzt er sich unter heftiger Explosion; dieselbe erfolgt auch durch blose Berührung mit gewissen Körpern, so z. B. mit Phosphor, mit vielen Oelen, mit Kalilauge, mit Ammoniak u. s. w. Er bildet sich leicht beim Ein-

leiten eines Ueberschusses von Chlor in irgend ein Ammoniaksalz, namentlich in chlorwasserstoffsaures Ammoniak. Da seine Bildung sehr leicht gefährlich werden kann, so muß man, bei der Darstellung des Stickstoffs aus Ammoniak mittelst Chlor, stets einen Ueberschuß von Ammoniak anwenden.

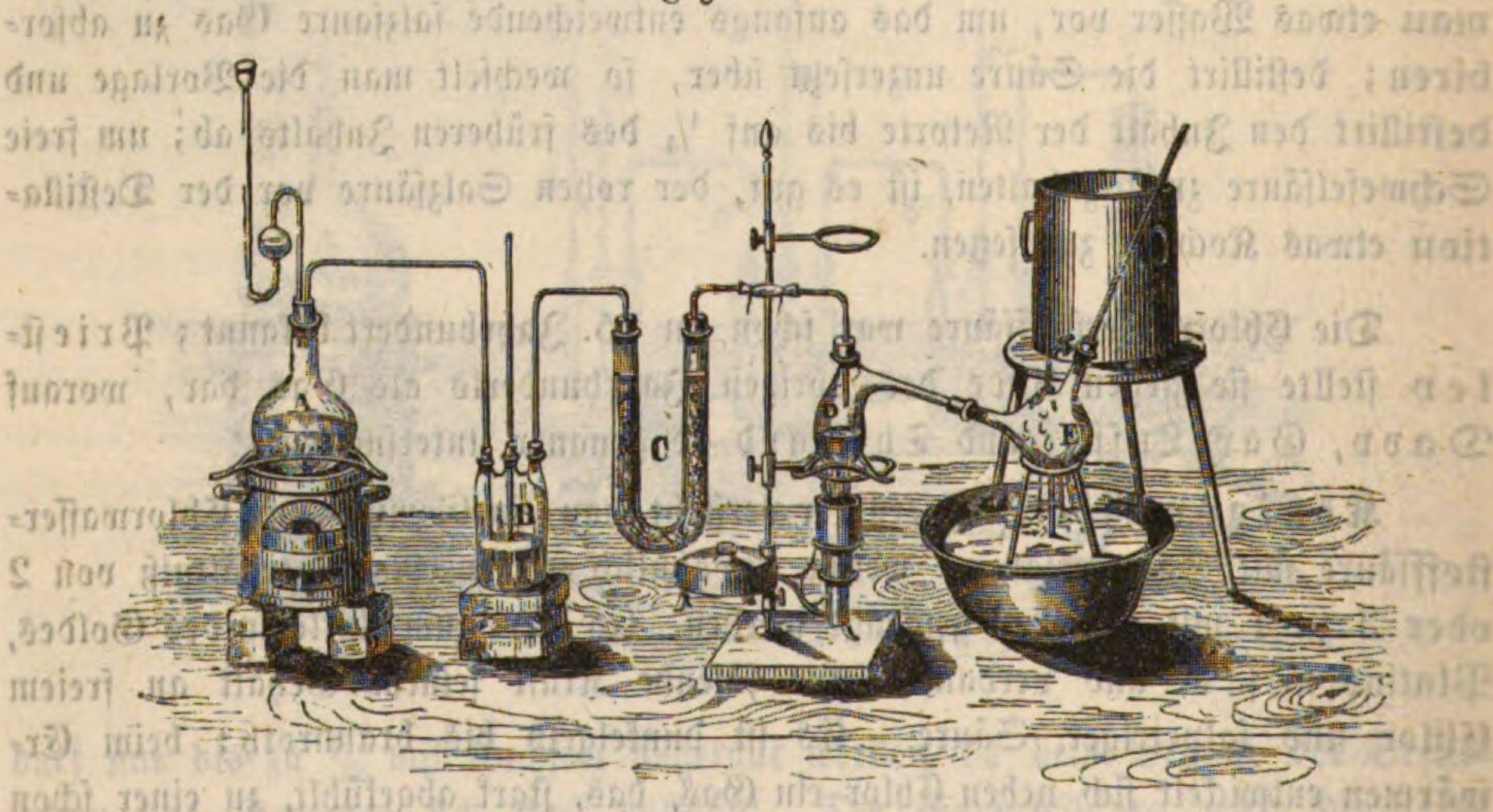
Schwefel und Chlor.

Der Schwefel vereinigt sich in mehrfachen Verhältnissen mit dem Chlor; einige dieser Substanzen kennt man nur in Verbindung mit andern Körpern, zwei davon aber im isolirten Zustande.

Halbchlorschwefel: $S_2Cl = 67{,}5$ oder 844. Diese Verbindung ist eine röthlichgelbe Flüssigkeit von eigenthümlichem, unangenehmem, scharfem Geruch und von 1,69 spec. Gew.; sie destillirt bei 138° unzersetzt über. In Wasser gegossen, bildet dieser Chlorschwefel schwere ölartige Tropfen; bei längerer Berührung mit dem Wasser zersetzt er sich in Schwefel, Chlorwasserstoffsäure, schweflige Säure und Schwefelsäure.

Dieser Chlorschwefel bildet sich durch Zusammenleiten von Chlorgas mit einem Ueberschuß von Schwefeldampf. Für derartige Darstellungen wendet man zweckmäßig den durch Fig. 17 vorgestellten Apparat an. A ist ein Kolben, in

Fig. 17.



welchem man Chlor entwickelt, dieses geht durch die Wasser enthaltende Waschflasche B, dann durch die Chlorcalciumröhre C, wo das Chlor vollständig getrocknet wird, und dann in die Retorte D; in dieser wird Schwefel bei einer Temperatur von ungefähr 140° geschmolzen erhalten. Hierbei bildet sich schon reichlich Schwefeldampf, welcher mit dem Chlor sich verbindet und dann als Chlorschwefel in die wohl abgekühlte Vorlage E überdestillirt.

Der Halbchlorschwefel wird in der neueren Zeit zum Schwefeln (vulkanisiren) des Kautschucks benutzt.

Einfach-Chlorschwefel $SCl = 51{,}5$ oder 644. Diese Verbindung entsteht einfach so, daß man in die vorige bis zur Sättigung Chlor leitet

und durch gelindes Erwärmen den Ueberschuß von Chlor wieder austreibt. Sie stellt eine tiefroth gefärbte Flüssigkeit von 1,62 spec. Gew. und 64° Siedepunkt dar.

Selén und Tellur verhalten sich gegen Chlor ähnlich dem Schwefel.

Die Chlormetalle sind, mit Ausnahme des Chlorsilbers, Chlorquecksilbers und Chlorbleis, alle löslich; es können daher die genannten Metalle in ihren Auflösungen dazu dienen, das Chlor zu entdecken. Am charakteristischsten ist der weiße Niederschlag mit Silber, welcher in Säuren ganz unlöslich, dagegen leicht löslich in Ammoniak ist; am Sonnenlicht wird er schnell violett bis schwarz.

Brom

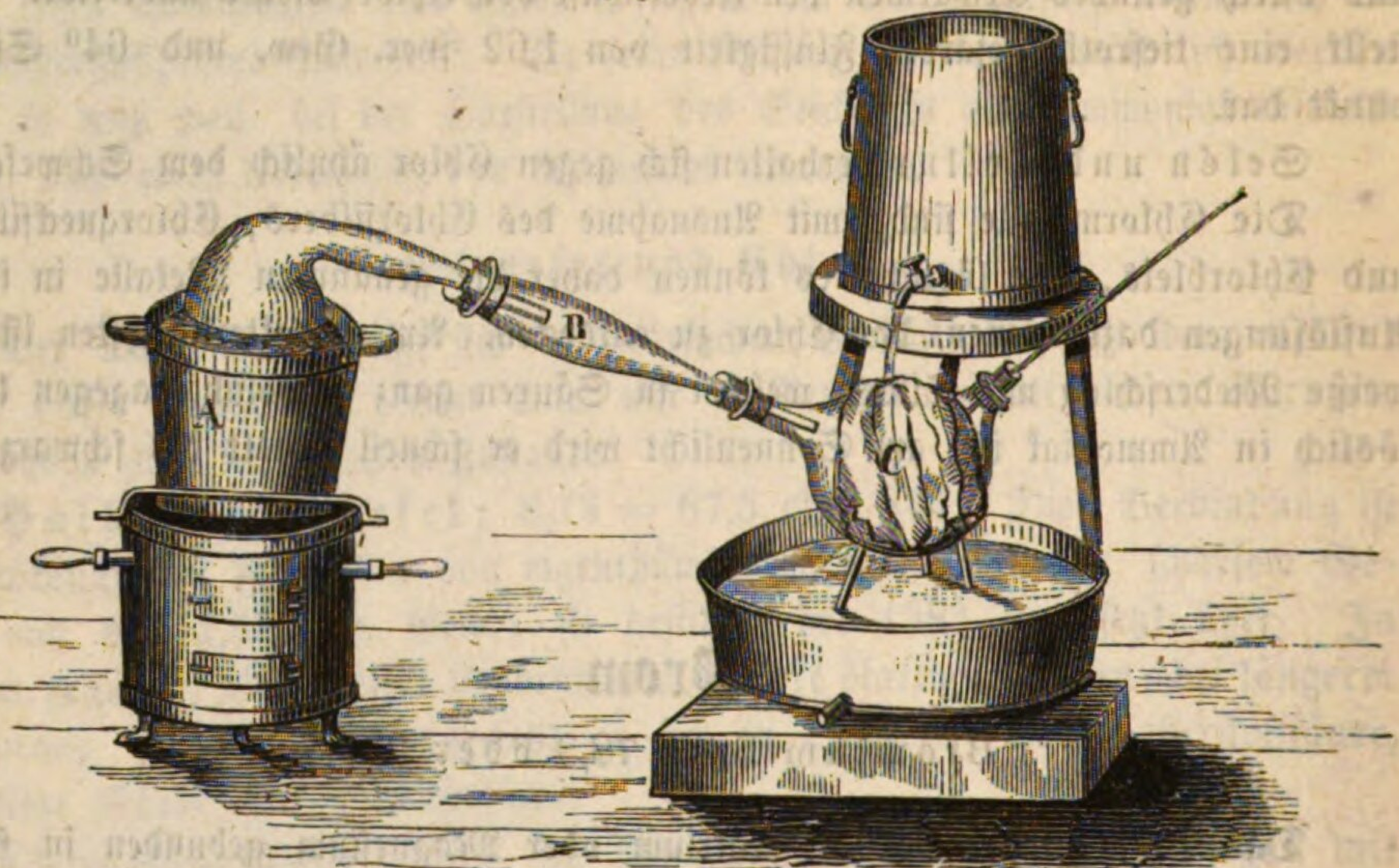
Bromium Br = 78,3 oder 979.

Das Brom findet sich an Natrium oder Magnesium gebunden in steter Begleitung von Chlorverbindungen, in geringer Menge in einigen Mineralquellen, in Salzsoolen, im Meerwasser, namentlich im Wasser des todten Meers.

Das Brom ist eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit von 2,98 spec. Gew., die bei — 8° krystallinisch erstarrt, schon bei gewöhnlicher Temperatur rothbraune Dämpfe bildet und bei 62° siedet; es riecht dem Chlor ähnlich, nur noch schärfer und greift die Respirationsorgane ebenfalls stark an, zerstört organische Körper, wirkt auf Pflanzenfarben bleichend und färbt die Haut schnell gelb bis braun.

Man gewinnt das Brom aus den Mutterlaugen der bromhaltigen Soolquellen, in welchen sich nach Ausscheidung der Chlorsalze die Bromverbindungen, namentlich das Bromnatrium, angesammelt vorfinden. Diese destillirt man mit Braunstein und Schwefelsäure, wodurch die Bromverbindungen gerade so wie Chlormetalle zerlegt werden und das Brom entweicht, das in gut abgekühlten Vorlagen verdichtet werden kann. Dieses Destillat, oder auch wohl gleich die Mutterlauge, wenn sie reich an Brommetall ist, wird mit Chlorwasser versetzt, welches das Brom frei macht, indem es stärkere Verwandtschaft zu den Metallen besitzt, als das Brom, und dann mit Schwefeläther stark geschüttelt. Dieser löst das freie Brom auf und färbt sich dadurch gelb; versetzt man diesen dann mit Kalihydrat, so bildet sich Bromkalium und etwas bromsaures Kali, welche Salze beim Abdestilliren des Aethers zurückbleiben. Da der Aether schon bei 37° siedet, und über freiem Feuer leicht zu heftig aufkocht und sein Dampf sich sehr leicht entzündet, so erwärmt man behufs der Destillation den Aether, wie (Fig. 18) zeigt, in einem Wasserbade A. Den Aetherdampf verdichtet man entweder mittelst eines Liebig'schen Kühlapparats, oder wie in Fig. 17 in einer wohl abgekühlten Vorlage C, die durch den Vorstoß B mit der Retorte in Verbindung steht. Aus dem in der Retorte zurückbleibenden Bromkalium, das durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden kann, stellt man dann ganz nach

Fig. 18.



Art des Chlors das Brom rein dar; auch zu dieser Zerlegung bedient man sich zweckmäßig des eben beschriebenen Apparats.

Das Brom findet bis jetzt eine beschränkte Anwendung in der Medicin; außerdem dient es nur noch in der Photographie als sog. Beschleunigungsmittel.

Das Brom wurde 1826 von Balard in den Mutterlaugen der Salinen des mittelländischen Meeres entdeckt, und nach seinem unangenehmen Geruch (von βρωμος Gestank) benannt.

Verbindungen des Broms.

Das Brom zeigt in allen seinen Verbindungen die größte Aehnlichkeit mit dem Chlor: so bildet es mit dem Sauerstoff die der Chlorsäure analoge Bromsäure; auch existiren noch andere Oxyde des Broms, doch sind diese noch wenig bekannt. Mit dem Wasserstoff bildet es eine der Chlorwasserstoffsäure ganz ähnliche gasförmige Verbindung, die sich leicht zu einer stark sauren Flüssigkeit in Wasser auflöst. Auch mit dem Stickstoff, dem Schwefel, Selén und Tellur geht das Brom den entsprechenden Chlorverbindungen analoge Verbindungen ein, auch selbst mit dem Chlor vereinigt sich das Brom leicht zu einer rothgelben sehr flüchtigen Flüssigkeit, die mit Wasser ein hellgelbes, bei + 7° krystallinisch erstarrendes Hydrat bildet.

Die Brommetalle, welche meist löslich sind, werden durch Chlor und Chlorwasserstoffsäure leicht zerlegt. Die Auflösung der Brommetalle fällt die Bleioxydsalze weiß, die Quecksilberoxydul- und Silbersalze gelblich weiß. Das Bromsilber ist in Ammoniak schwerer löslich, als Chlorsilber. Erhitzt man die Bromverbindungen mit concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure, so entwickeln sie Bromdampf, der leicht an seinem Geruch zu erkennen ist.

Jod

Jodum: J = 126 oder 1579.

Das Jod kommt, wie das Chlor und Brom, nie frei, sondern ebenfalls an Natrium oder Magnesium gebunden, fast nur in Begleitung von Chlor und Bromverbindungen vor, so in vielen Salzsoolen und in Mineralquellen, vorzugsweise aber in den Seepflanzen und in vielen Seethieren.

Das Jod bildet violettschwarze, metallglänzende Krystallschuppen von 4,94 spec. Gew., schmilzt bei 107°; bei 180° verwandelt es sich in einen schönen veilchenblauen Dampf, der sich an den kälteren Theilen des Destillationsgefäßes krystallisirt sublimirt, es löst sich nur wenig in Wasser, leichter in Alkohol (Jodtinktur); die organischen Körper färbt es vorübergehend braun. Das Jod hat in chemischer Beziehung große Aehnlichkeit mit dem Chlor und Brom, doch wird es von diesen aus seinen Verbindungen leicht abgeschieden, indem seine Affinität im Allgemeinen schwächer als die jener Körper ist.

Man stellt das meiste Jod aus zwei Sodasorten, Kelp und Varec, der Asche verschiedener Strandpflanzen, dar. Dieselbe löst man in heißem Wasser, entfernt die schwefelsauren und kohlensauren Salze durch Eindampfen und Krystallisiren, versetzt die Mutterlauge mit Schwefelsäure und Braunstein und destillirt; das hierdurch frei werdende Jod geht mit den Wasserdämpfen über und verdichtet sich in den Vorlagen; nach dem Trocknen wird es durch Sublimation gereinigt. In neuerer Zeit fällt man das Jod aus der Mutterlauge durch ein Gemenge von 1 Theil Kupfer- und 2½ Theil Eisenvitriol als Kupferjodür, aus welchem man dann wieder, durch Destillation mit Schwefelsäure und Braunstein, das Jod abscheidet.

Das Jod wurde 1811 von Courtois entdeckt und später von Gay-Lussac näher untersucht; sein Name ist der Farbe seines Dampfes (ιωδης veilchenblau) entlehnt.

Verbindungen des Jods.

Mit dem Sauerstoff bildet das Jod den Sauerstoffverbindungen des Chlors und Broms analoge Körper. Man kennt die Unterjodsäure JO_4, die Jodsäure JO_5 und die Ueberjodsäure JO_7, unter welchen die Jodsäure die bekannteste ist. Sie bildet sich gerade so wie Chlorsäure; auch kann man sie als festes Hydrat durch Oxydation von Jod mit starker Salpetersäure erhalten; sie löst sich leicht in Wasser. Beim Erwärmen gibt sie zunächst das Wasser ab und zerlegt sich dann in ihre Bestandtheile. Ihre Salze entwickeln in der Hitze Sauerstoff und hinterlassen Jodmetalle, oder es zerlegen diese sich ebenfalls noch, so daß Jod entweicht und reines Metalloxyd zurückbleibt.

Mit dem Wasserstoff bildet sie analog dem Chlor und Brom eine Wasser-

stoffsäure. In wässeriger Lösung erhält man diese, so wie die entsprechende Bromverbindung, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, in welchem fein vertheiltes Jod oder Brom enthalten ist. Es bildet sich Jod- oder Bromwasserstoffsäure, während sich Schwefel ausscheidet ($J + HS = HJ + S$), von dem man sie durch Filtration trennt. Am Licht zersetzt sie sich leicht und wird von ausgeschiedenem Jod braun.

Mit dem Stickstoff bildet das Jod einen violettschwarzen festen Körper, den Jodstickstoff NJ_3, der sich durch Erwärmen, gelindes Reiben oder durch schwachen Schlag mit heftiger Explosion in seine Bestandtheile zersetzt. Man erhält ihn durch Fällen einer concentrirten Jodtinktur mit Ammoniak, oder durch Digestion von fein vertheiltem Jod mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit. Mit dem Schwefel läßt sich das Jod in jedem Verhältniß zusammenschmelzen. Durch anhaltendes Erwärmen kann man aus einem solchen Gemenge das Jod aber wieder vollständig abdestilliren. Das Jod verbindet sich auch leicht mit dem Chlor und Brom. Beim Einleiten von Chlor in Jod erhält man zuerst eine braune Flüssigkeit, die aber bei Aufnahme von mehr Chlor in eine gelbliche, krystallinische Masse übergeht. Die erste Verbindung, das Jodchlorür, löst sich leicht mit braungelber Farbe im Wasser; welche Lösung in der Photographie angewandt wird.

Die Jodmetalle verhalten sich den Brommetallen sehr ähnlich: sie geben mit Silberoxydlösung einen gelblich weißen Niederschlag, der sich in verdünntem Ammoniak fast gar nicht löst, wodurch er sich von Chlor und Bromsilber unterscheiden und trennen läßt; mit Quecksilber bildet das Jod eine grünlich gelbe und eine schön rothe Verbindung, Quecksilber-Jodür und Jodid, mit Palladium sehr schwerlösliches bleischwarzes Jodpalladium, mit Blei goldgelbes Jodblei u. s. w. Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen die Jodmetalle in freies Jod und schwefelsaure oder salpetersaure Salze. Mit verdünntem Stärkekleister gibt jede Lösung, welche freies Jod enthält, einen tiefblauen Niederschlag, welche Reaktion man zur Entdeckung des Jods in seinen Verbindungen anwendet.

Das Jod findet gegenwärtig eine ausgedehnte Anwendung in der Medicin und in der Photographie.

Fluor

Fluor: $Fl = 19{,}2$ oder 240.

Das Fluor kommt in der Natur vorzugsweise an Metalle, namentlich an Calcium gebunden, vor, mit welchem Metall es den Flußspath bildet; geringe Mengen finden sich auch in den Knochen und dem Schmelz der Zähne. Die Eigenschaften des freien Fluors sind nur höchst unvollkommen bekannt, indem das Fluor so große Verwandtschaft zu allen übrigen Körpern hat, daß wenn man es aus einer seiner Verbindungen ausscheidet, es sich augenblicklich mit

einem andern Körper, selbst den Gefäßwänden der Zersetzungsgeräthschaften verbindet. Nur in Apparaten aus Flußspath ist es gelungen, kleine Quantitäten des Fluors zu isoliren. Bei diesen Versuchen erkannte 1836 Knox es als ein farbloses Gas, welche Beobachtung 1847 von Louyet bestätigt wurde.

Verbindungen des Fluors.

Von den bereits abgehandelten Elementen ist nur seine Verbindung mit dem Wasserstoff mit Sicherheit bekannt.

Fluorwasserstoffsäure (Flußsäure): $HFl = 20{,}2$ oder 252, in 100 Th. 4,95 H und 95,05 Fl. Sie bildet eine farblose, an der Luft stark riechende Flüssigkeit von 1,06 spec. Gew., siedet schon bei 30°, ist stark sauer, wirkt sehr ätzend, zerstört leicht organische Körper, erzeugt auf der Haut Blasen und schwerheilende Geschwüre; sie löst die Kieselerde auf und greift deßhalb Glas und Porzellan leicht an, worauf ihre Anwendung zum Aetzen in Glas sich gründet. Mit Wasser mischt sie sich unter starkem Erwärmen. Man stellt sie durch Destillation von fein gepulvertem Flußspath mittelst Schwefelsäure in Blei-, oder besser in Platingefäßen dar: $CaFl + SO_3 . HO = CaO . SO_3 + HFl$. Der schwefelsaure Kalk bleibt in der Retorte zurück, während die Fluorwasserstoffsäure entweicht, die man dann in einer wohl abgekühlten Platinvorlage verdichtet, oder von Wasser absorbiren läßt.

Um mit gasförmiger oder flüssiger Flußsäure in Glas zu ätzen, überzieht man die Glasfläche mit einem dünnen Ueberzug eines Gemenges von Wachs und Harz, sog. Aetzgrund der Kupferstecher, und führt, nach Art des Radirens in Kupfer, mit einer Nadel die Zeichnung oder Schrift oder Theilung in dem Aetzgrund aus. Setzt man nun eine solche Glasplatte der dampfförmigen oder mit Wasser verdünnten Säure aus, so greift sie das Glas an den vom Aetzgrund entblösten Stellen rasch an, indem sich eine Verbindung von Kieselfluorwasserstoff erzeugt. Bei Anwendung von gasförmiger Säure sind die Striche nicht vertieft, sondern nur matt, indem die Verbindungen, welche sich mit dem Glas bilden, mit demselben verbunden bleiben; durch die verdünnte Säure werden diese aber meist aufgelöst und deßhalb erscheinen die Striche vertieft, sind aber, da sie glatt sind, weniger sichtbar. Zum Einätzen von Eintheilungen auf Glasröhren, Eudiometer, Barometer, Thermometer u. s. w. wendet man daher stets gasförmige Säure an. Von, mit flüssiger Fluorwasserstoffsäure, geätzten Glasplatten kann man, wie von gestochenen Kupferplatten, Abdrücke nehmen, die sich durch die Zartheit der Striche auszeichnen. Da sich solche Glasplatten nicht wie die Kupferplatten beim Abdrucken abnutzen, so eignen sich geätzte Glasplatten besonders zur Darstellung von Papiergeld, sowie zu allen Zeichnungen, von denen man eine sehr große Anzahl vollständig übereinstimmender Abdrücke wünscht. — Da die reine Flußsäure nur schwierig darzustellen ist, so kann man zum Aetzen von Glasplatten sich mit Vortheil eines dünnen Breies von fein gemahlenem Flußspath und Schwefelsäure, welche vor dem Mengen mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt war, bedienen. Erwärmt man einen solchen

Brei mehrere Tage in einem Bleigefäß bis auf etwa 100°, so setzt sich der gebildete Gyps ab, und man kann die noch sehr schwefelsäurehaltige Flußsäure abgießen. Diese Säure greift das Glas sehr stark an, und ist besonders zum Aetzen in Glas geeignet. Außer diesem Zweck dient die Flußsäure in der analytischen Chemie zum Lösen von Silikaten. Da die Fluorverbindungen durch Schwefelsäure zersetzt werden, so kann man die Gegenwart des Fluors, mittelst seiner das Glas ätzenden Eigenschaft, leicht nachweisen.

Schon Schwanberg hat 1670 in Nürnberg die Flußsäure zum Aetzen in Glas benutzt, doch wurde sie erst 1771 von Scheele genauer erkannt.

IV. Gruppe: Phosphor, Arsenik, Antimon.

Phosphor

Phosphorus P = 32 oder 400.

Der Phosphor kommt ziemlich verbreitet in der Natur vor, doch nie frei, sondern meist in Verbindung mit Sauerstoff als Phosphorsäure, die, an Basen gebunden, zahlreiche Salze bildet, von welchen die Knochenerde (phosphorsaurer Kalk) das verbreitetste ist. Außerdem findet er sich noch, außer in den Knochen, in andern Theilen des Thierkörpers. An Wasserstoff gebunden kommt er zuweilen in Sumpfgasen vor.

Bei der gewöhnlichen Temperatur ist der Phosphor ein farbloser, oder doch nur schwach gelb gefärbter Körper, von Wachsconsistenz und 1,77 spec. Gew. Er schmilzt schon bei 44°, in der Luft entzündet er sich bei dieser Temperatur und verbrennt mit hellleuchtender Flamme und dickem weißem Rauch zu Phosphorsäure. Bei 290° verwandelt er sich in farblosen Dampf und destillirt über. Wegen seiner leichten Entzündbarkeit bewahrt man den Phosphor stets unter Wasser auf. An der Luft oxydirt er sich leicht und bildet weiße Nebel von phosphoriger Säure, die im Dunkeln leuchten und einen eigenthümlichen knoblauchartigen Geruch besitzen. Durch langsames Erkalten des geschmolzenen Phosphors kann er nicht krystallisirt erhalten werden, wohl aber, wenn man seine Lösung in Schwefelkohlenstoff in einer Atmosphäre von Kohlensäure langsam verdunsten läßt. Am Licht färbt sich der Phosphor ohne Aenderung seiner Zusammensetzung roth und besitzt in diesem Zustand wesentliche andere Eigenschaften, als der gelbe Phosphor. Dieser rothe Phosphor, welcher nur durch eine Umlagerung der Molecüle aus dem gewöhnlichen Phosphor entstanden ist, und als eine allotropische Modification des gelben Phosphors angesehen wird, löst sich nicht in Schwefelkohlenstoff, und kann bis zu 250° erhitzt werden, ohne zu schmelzen; erhitzt man ihn aber bis zu 264°, so geht er wieder in die gewöhnliche Modification über. In Wasser ist der Phosphor ganz unlöslich, Alkohol und

Aether, sowie die fetten und ätherischen Oele, lösen ihn in geringem Maaße auf. Der Phosphor hat einen scharfen widrigen Geruch und ist höchst giftig. Schüttelt man geschmolzenen Phosphor so lange mit Wasser oder Alkohol, bis er vollständig erkaltet ist, so erhält man ihn als ein feines Pulver, granulirten Phosphor. Der Phosphor wird in der Medicin, zur Darstellung der Phosphorsäure, als Rattengift und hauptsächlich zur Fabrikation der Reibzündhölzchen in großen Quantitäten verbraucht, weßhalb man ihn fabrikmäßig gewinnt. Früher stellte man den Phosphor aus Urin dar, jetzt aber nur aus weiß gebrannten Knochen; dieselben werden gröblich gepulvert und 3 Theile derselben 24 Stunden lang mit 2 Theilen Schwefelsäure und 20 Theilen Wasser digerirt. Von dem sich hierbei bildenden unlöslichen schwefelsauren Kalk filtrirt man die saure Flüssigkeit, welche neben vielem Kalk alle in der Knochenerde enthaltene Phosphorsäure gelöst enthält, ab; dampft diese bis zur Syrupdicke ein und vermischt sie dann mit einem Ueberschuß von Kohlenpulver und trocknet dieses Gemenge, zuletzt bei schwacher Glühhitze, vollständig aus. Diese Masse füllt man in feuerfeste irdene Retorten und setzt diese in einen gut ziehenden Windofen; an dem Hals der Retorte befestigt man luftdicht ein knieförmig gebogenes kupfernes Rohr, welches mit seiner untern Oeffnung in eine metallene Vorlage, ungefähr ½ Zoll unter warmem Wasser, mündet. Die Retorte wird anfangs nur mäßig erhitzt, wobei fast nur brennbare Gase, Kohlenoxydgas und Wasserstoffgas, entweichen, indem sich der letzte Antheil des chemisch gebundenen Wassers mit der glühenden Kohle zu den genannten Gasen umsetzt. Bei heller Rothglühhitze beginnt die Kohle die vorhandene freie Phosphorsäure zu zersetzen, indem sich Phosphor und Kohlenoxydgas bilden: $PO_5 + 5\,C = P + 5\,CO$. Der Phosphor destillirt über und verdichtet sich in der Vorlage, in welcher er sich in geschmolzenem Zustand ansammelt; in der Retorte bleibt basisch phosphorsaurer Kalk, mit dem Ueberschuß der Kohle gemengt, zurück. Der Phosphor ist noch nicht ganz rein, er wird deßhalb unter heißem Wasser durch Wildleder gepreßt und so von allen mechanischen Verunreinigungen abfiltrirt; dann durch Schmelzen in einer Lösung von saurem chromsaurem Kali entfärbt und mittelst eines eigenen Apparates in Stangen geformt. Der käufliche Phosphor enthält häufig Spuren von Arsenik, die aus der Schwefelsäure herstammen.

Da der Phosphor sich schon durch schwaches Reiben und selbst durch die Wärme der Hand entzündet, und seine Brandwunden höchst schmerzhaft und schwer heilend sind, so muß man bei seiner Darstellung, sowie bei Versuchen mit Phosphor, mit Vorsicht verfahren. Reibt man ihn zwischen Papier oder dergleichen leicht entzündlichen Stoffen, so entzündet sich der Phosphor rasch, pflanzt aber die Entzündung nicht auf diese ihn einhüllenden Körper fort, sondern verkohlt sie nur oberflächlich. Diese Erscheinung hat darin ihren Grund, daß die beim Verbrennen des Phosphors sich bildende Phosphorsäure sich auf die den Phosphor umgebenden Körper ablagert, und die zu ihrer Verbrennung nöthige Luft abhält. Leichter entzündbare Körper, wie Schwefel ꝛc. werden durch brennenden Phosphor entflammt.

Der Phosphor wurde 1669 zuerst von **Brandt** in Hamburg aus Urin dargestellt. 100 Jahre später fanden **Hahn** und **Scheele**, daß er ein wesentlicher Bestandtheil der Knochen sei und stellten ihn daraus dar. Sein Name ist von seiner Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten, von φως Licht, und φωρος Träger, abgeleitet.

Verbindungen des Phosphors.

Phosphor und Sauerstoff. Der Phosphor verbindet sich in vier Verhältnissen mit dem Sauerstoff, drei davon sind näher untersucht und sind Säuren, die vierte ist ein indifferentes Oxyd mit weniger Sauerstoff als die übrigen, aber von noch nicht genau erforschter Zusammensetzung. Die Verbindungen sind: Phosphorsäure PO_5, phosphorige Säure PO_3, unterphosphorige Säure PO und Phosphoroxyd P_2O.?

Phosphorsäure: $PO_5 = 72$ oder 900, in 100 Th. 44,44 P und 55,56 O. Die wasserfreie Phosphorsäure ist, wie man sie durch Verbrennen von Phosphor in reinem Sauerstoffgas erhält, eine weiße schneeartige geruchlose Masse von sehr saurem Geschmack. Sie verbindet sich unter starker Erhitzung mit Wasser, zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfließt zu einem wasserhellen Syrup; ebenso ist sie in Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Glühen kann ihr das Wasser nicht vollständig entzogen werden, sie schmilzt, und erstarrt zu *glasiger* Phosphorsäure, die aber noch 1 Aeq. oder 11,2 Prozent Wasser enthält. Sie ist feuerbeständig und treibt in der Rothglühhitze die Schwefelsäure aus ihren Verbindungen aus.

In wasserhaltigem Zustand erhält man die Phosphorsäure ebenfalls rein, wenn man Phosphor mit nicht zu concentrirter Salpetersäure digerirt. Die Salpetersäure oxydirt den Phosphor zu Phosphorsäure, welche sich in der überschüssigen verdünnten Salpetersäure auflöst; ist der Phosphor vollständig oxydirt, so läßt sich die überschüssige Salpetersäure leicht abdestilliren. Auch stellt man die Phosphorsäure, wie bei der Darstellung des Phosphors bereits angegeben wurde, aus gebrannten Knochen dar. Die saure Lösung, welche man nach der Zerlegung der Knochen mittelst Schwefelsäure erhält, dampft man bis zu einem dicken Syrup ein, behandelt diesen mit Alkohol, welcher die darin befindlichen Erdsalze ungelöst läßt, destillirt den Alkohol zur Wiedergewinnung ab, löst in siedendem Wasser und dampft fast vollständig ein; hierbei scheidet sich noch etwas phosphorsaure Bittererde ab, die jetzt bei abermaligem Auflösen zurückbleibt. Diese so gewonnene Phosphorsäure enthält aber immer noch kleine Mengen von Natronsalzen.

Durch Eindampfen und Glühen erhält man aus der, nach den verschiedenen Methoden dargestellten, liquiden Säure, die glasige Phosphorsäure; in dieser verhält sich der Sauerstoff des Wassers zu dem Sauerstoff der damit verbundenen wasserfreien Phosphorsäure wie 1 : 5, so daß dieses Hydrat nach der Formel $PO_5 + HO$ zusammengesetzt ist.

Setzt man zu dieser glasigen Säure noch einen gleichen Antheil Wasser, als sie schon enthält, so bildet sie damit, in bedeckten Gefäßen aufbewahrt, eine krystallinische Masse von der Zusammensetzung $PO_5 + 2\,HO$. Fügt man einen dritten Antheil Wasser hinzu, so erhält man abermals Krystalle, aber von anderer Form, als die vorige Verbindung besitzt. Diese entsprechen der Formel $PO_5 + 3\,HO$.

Diese drei Hydrate der Phosphorsäure zeigen aber gegen Basen ein durchaus verschiedenes Verhalten und bilden damit ganz verschiedene Salze. Das erste Hydrat bedarf in seinen neutralen wasserfreien Salzen eine seinem Wassergehalt äquivalente Menge Basis; das zweite Hydrat zwei Aeq. und das dritte Hydrat drei Aeq. Basis. Man hat sie deßhalb unterschieden, als:

1) Einbasische Phosphorsäure oder Metaphosphorsäure oder auch wohl a Phosphorsäure. Sie coagulirt verdünntes Eiweiß zu dicken weißen Flocken und fällt die Silberoxyd- und Baryterdesalze weiß. Die Zusammensetzung ihrer Salze ist durch die Formel $PO_5 . RO$ ausgedrückt.

2) Zweibasische Phosphorsäure, Para- oder Pyrophosphorsäure oder auch b Phosphorsäure. Sie fällt weder die Eiweißlösung, noch die Silber und Barytsalze; wird sie aber zuvor mit einem Alkal neutralisirt, so fällt sie diese Salze weiß, der Silberniederschlag klebt aber nicht wie der des ersten Hydrats beim Kochen zusammen. $PO_5 . 2\,RO$ drückt die Zusammensetzung ihrer Salze aus.

3) Dreibasische Phosphorsäure oder gewöhnliche Phosphorsäure. Sie verhält sich gegen Reagentien wie die vorige, fällt aber, an Alkali gebunden, die Silbersalze gelb, ihre Salze entsprechen der Formel $PO_5 . 3\,RO$.

Außer diesen hat man in neuerer Zeit noch weitere Modificationen der Phosphorsäure gefunden, welche sich nach dem Verhältniß der Formeln $2\,PO_5 . 3\,RO$ und $5\,PO_5 . 6\,RO$ mit den Basen zu Salzen vereinigen.

Phosphorige Säure $PO_3 = 56$ oder 700. Diese entsteht durch langsame Oxydation von Phosphor an der Luft, und bildet dicke, weiße, nach Knoblauch riechende Dämpfe, die in trockener Luft sich als eine pulverige weiße Masse absetzen; in feuchter Luft hingegen zerfließt sie leicht zu einer dicken sauren Flüssigkeit. Auch erhält man sie durch Zersetzung von dreifach Chlorphosphor (Phosphorchlorür) mittelst Wasser: $PCl_3 + 3\,HO = 3\,HCl + PO_3$. Verdampft man die hierdurch erhaltene Flüssigkeit, so entweicht die Chlorwasserstoffsäure und die phosphorige Säure bleibt als eine syrupdicke Lösung zurück; concentrirt man diese unter der Glocke der Luftpumpe noch weiter, so gesteht sie zu einem krystallinischen Hydrat der phosphorigen Säure mit drei Aeq. Wasser. Versucht man sie aber in der Wärme noch weiter zu concentriren, so findet eine gleichzeitige Zerlegung des Wassers und der phosphorigen Säure statt, indem sich Wasserstoff und selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickeln, während Phosphorsäure in der Lösung zurückbleibt: $5\,PO_3 + 5\,HO = 4\,PO_5 + PH_3 + 2\,H$. Ihre wässerige Lösung geht an der Luft in Folge von

Sauerstoffaufnahme in Phosphorsäure über, auch entzieht sie vielen Metalloxyden den Sauerstoff. Ihre Salze sind dem Hydrate entsprechend zusammengesetzt, sie enthalten auf 1 Aeq. Säure, 3 Aeq. Basis.

Unterphosphorige Säure PO = 40 oder 500. Sie bildet sich beim Kochen von Lösungen der Alkalien oder alkalischen Erden mit Phosphor, wobei durch eine gleichzeitig stattfindende Wasserzersetzung, neben unterphosphorigsaurem Alkali, selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt wird, $3\,KO + 4\,P + 3\,HO = PH_3 + 3\,KO\,.\,PO$. Scheidet man sie aus dem unterphosphorigsaurem Baryt mittelst Schwefelsäure ab, so erhält man sie als eine saure Lösung, die ganz wie die phosphorige Säure durch Abdampf concentrirt werden kann und sich bei fortgesetztem Erhitzen ebenfalls in Phosphorwasserstoffgas und Phosphorsäure zerlegt; sie reducirt ebenfalls viele Metalloxyde und in der Wärme selbst die Schwefelsäure.

Phosphoroxyd P_2O (?) Verbrennt man Phosphor an der Luft oder auch in Sauerstoffgas, so bildet sich neben der Phosphorsäure stets eine kleine Menge eines rothen festen Körpers: dieser ist Phosphoroxyd; dasselbe entsteht in größerer Menge, wenn man Phosphor unter warmem Wasser durch zugeleiteten Sauerstoff verbrennt; bei dem Vorhandensein eines Ueberflusses von Phosphor bildet sich hierbei neben Phosphorsäure vorzugsweise Phosphoroxyd. Die Phosphorsäure löst sich im Wasser, während Phosphoroxyd, mit Phosphor gemengt, als lockere, braunrothe, flockige Masse zurückbleibt; durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol kann man es von anhängendem Phosphor befreien. Es ist sehr entzündlich; das Phosphoroxyd soll auch ein gelbes Hydrat bilden.

Phosphor und Wasserstoff.

Diese beiden Elemente bilden mit einander drei Verbindungen, eine feste, eine flüssige und eine gasförmige.

Phosphorwasserstoffgas PH_3 = 35 oder 437. Man unterscheidet zwei Modificationen, ein selbstentzündliches und ein nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Das erstere erhält man durch Erhitzen von geschmolzenem Phosphor unter starker Kalilauge, oder durch Erwärmen von breiförmigem Kalkhydrat mit Phosphor im Wasserbade, oder durch Zersetzung von Phosphorcalcium mit Wasser. Diese Darstellungen beruhen auf der Zersetzung von Wasser, der Sauerstoff desselben oxydirt einen Theil des Phosphors zu unterphosphoriger Säure, welche sich mit der vorhandenen Basis vereinigt, während der Wasserstoff, im Augenblick des Freiwerdens mit einem andern Theil des Phosphors, Phosphorwasserstoff bildet. Die kleinen Entwicklungsgefäße müssen fast vollkommen mit den genannten Substanzen erfüllt sein und dürfen erst, nachdem alle Luft aus dem Apparat entfernt ist, durch den Kork der Gasleitungsröhre verschlossen werden, weil sonst durch Selbstentzündung des im Gefäß sich ange-

sammelt habenden Phosphorwasserstoffgases leicht gefährliche Explosionen stattfinden können. Das Phosphorwasserstoffgas ist farblos, von durchdringendem, höchst eckelhaftem, rettigartigem Geruch und 1,885 spec. Gew. Von Wasser wird es nur wenig absorbirt. Das frisch dargestellte Gas entzündet sich von selbst an der Luft, indem es unter dickem Rauch zu Wasser und Phosphorsäure verbrennt. Läßt man die Gasleitungsröhre unter Wasser enden, so entzündet sich jede aufsteigende Blase an der Oberfläche des Wassers und verbrennt mit lebhaftem Glanz, dabei in ruhiger Luft einen nebeligen Ring bildend, der beim Aufsteigen sich allmälig erweitert, was dieser Verbrennung eine interessante Eigenthümlichkeit verleiht. Bewahrt man das Gas längere Zeit auf, so setzt es an den Gefäßwänden eine bräunliche Materie ab und verliert seine Selbstentzündlichkeit, indem eine kleine Menge eines dampfförmigen phosphorreicheren Phosphorwasserstoffs, welches darin enthalten war, sich leicht zersetzt. Sind daher bei der Darstellung von Phosphorwasserstoffgas Körper zugegen, welche diesen dampfförmigen Phosphorwasserstoff noch leichter als das Licht zersetzen, wie z. B. Säuren, so erhält man stets nur das unfreiwillig entzündliche Phosphorwasserstoffgas; erhitzt man dieses aber nur bis zu 100°, so wird es auch selbstentzündlich.

Da der flüssige Phosphorwasserstoff in Dampfgestalt dem selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgas beigemengt ist, so kann man ersteren leicht durch Abkühlen dieses Gases bis zu — 26 isolirt erhalten; das Gas, welches hierbei unverdichtet entweicht, ist alsdann unselbstentzündlicher Phosphorwasserstoff, während sich in den abgekühlten Röhren eine Flüssigkeit condensirt, welche nach der Formel PH_2 zusammengesetzt ist. Dieser flüssige Phosphorwasserstoff ist nur von geringer Beständigkeit, sein Dampf entzündet sich von selbst an der Luft, und, selbst in geringer Menge anderen brennbaren Gasen beigemengt, macht er diese an der Luft selbstentzündlich. Es wurde angenommen, daß dieser Körper in manchen Sumpfgasen enthalten sei und somit die Erscheinung der Irrlichter veranlasse.

Der feste Phosphorwasserstoff P_2H entsteht durch Zersetzung des vorigen, indem man entweder diesen dem Licht aussetzt oder das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas in Salzsäure leitet. Er bildet ein gelblichbraunes Pulver, welches, über 100° erwärmt, sich in Phosphor und Wasserstoff zersetzt.

Phosphorstickstoff N_2P leitet man einen Ueberschuß von Ammoniakgas in Phosphorchlorür, so erhält man einen weißen krystallinischen Körper = $PCl_3 + 4\,NH_3$, der beim Erhitzen sich zersetzt und den Phosphorstickstoff als ein weißes, lockeres, ziemlich feuerbeständiges Pulver zurückläßt. Derselbe wird weder von verdünnten Säuren, noch von Alkalien verändert; beim Glühen in Wasserstoffgas liefert er Phosphor und Ammoniak.

Phosphor und Chlor.

Diese Elemente vereinigen sich leicht direkt in zwei verschiedenen Verhältnissen mit einander.

Phosphorchlorür (dreifach Chlorphosphor) $PCl_3 = 138,5$ oder 1731. Diese Verbindung ist eine farblose flüchtige Flüssigkeit von 1,45 spec. Gew. und 78° Siedepunkt; mit Wasser zusammengebracht, zersetzt sie sich in Chlorwasserstoffsäure und phosphorige Säure. Man erhält diese Verbindung durch Zuleiten von Chlor zu einem Ueberschuß von erhitztem Phosphor, zu welcher Darstellung man sich zweckmäßig des auf Seite 98 beschriebenen Apparats für die Bildung des Chlorschwefels bedient. Die Vereinigung der beiden Elemente findet unter lebhafter Feuererscheinung statt, und man hat deßhalb wegen des leichten Zerspringens der tubulirten Retorte Vorsicht anzuwenden. Durch wiederholte Destillation kann das Phosphorchlorür von dem mechanisch mit übergerissenem Phosphor getrennt werden.

Phosphorchlorid (fünffach Chlorphosphor) $PCl_5 = 209,5$ oder 2618. Leitet man zum Phosphorchlorür Chlorgas, so wird dieses in großer Menge absorbirt und in weißes, krystallinisches Phosphorchlorid umgewandelt. Dasselbe schmilzt und siedet bei 148° und zerlegt sich, mit Wasser zusammengebracht, in Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure.

Mit Brom verbindet der Phosphor sich in analoger Weise wie mit Chlor. Ebenso vereinigt sich der Phosphor leicht mit Jod; auch ist eine dem Phosphorchlorür analoge Verbindung des Phosphors mit Fluor bekannt.

Mit Schwefel vereinigt sich der Phosphor in der Wärme sehr leicht und selbst unter Explosion. Man schmilzt den Phosphor unter Wasser und setzt allmälig kleine Stückchen Schwefel hinzu. Es sind bis jetzt fünf bestimmte Verbindungen des Phosphors mit dem Schwefel unterschieden, dieselben sind zum Theil fest, zum Theil flüssig, und entsprechen im Allgemeinen den Oxydationsstufen des Phosphors; mehrere davon sind sehr leicht entzündlich.

Arsenik.

Arsenicum As = 75 oder 973.

Das Arsenik kommt auf der Erde in kleinen Mengen ziemlich verbreitet vor: so ist es ein fast nie fehlender Bestandtheil eisenhaltiger Mineralwässer; größere Massen finden sich nur an einzelnen wenigen Punkten, besonders in dem ältern Gebirge. Es kommt nur selten gediegen als sog. Scherbenkobalt, Fliegenstein, vor, häufiger in oxydirtem Zustand, verbunden mit Basen, als arsenige Säure und Arseniksäure; am häufigsten findet es sich aber in Verbindung mit Metallen in den Arsenikmetallen, von denen das Arsenikeisen, Arsenikkobalt (Speiskobalt, Arseniknickel, Kupfernickel) die gewöhnlichsten sind. Auch kommt es gemeinschaftlich mit Schwefel, an Metalle gebunden, vor, so im Arsenikkies (Mispickel), im Glanzkobalt u. s. w.

In seinen physikälischen Eigenschaften reiht sich das Arsenik eng an die

Metalle an; doch stimmt es in seinem chemischen Verhalten so nahe mit dem Phosphor überein, daß man es am zweckmäßigsten hier bei den Metalloiden betrachtet.

Das Arsenik ist auf frischem Bruch stahlgrau, metallglänzend, ziemlich hart, spröde und sehr politurfähig; es krystallisirt leicht in rhomboëdrischen Krystallen, hat starkblättriges Gefüge und ein spec. Gew. von 5,8. An der Luft läuft das blanke Arsenik leicht an und überzieht sich mit einer schwarzgrauen Oxydschicht. Bei 200° verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen, und verbreitet dabei einen unangenehmen, ganz eigenthümlichen Knoblauchgeruch. Blankes Arsenik ist in luftfreiem Wasser ganz unlöslich, ebenso in verdünnter Salzsäure; Salpetersäure und Königswasser lösen es dagegen leicht auf. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit fahler blauer Flamme und dickem weißem Rauch zu arseniger Säure.

Man stellt das Arsenik entweder durch Destillation des in der Natur als Scherbenkobalt (Fliegenstein) vorkommenden unreinen Arseniks mit etwas Kohle, oder durch Reduktion des weißen Arseniks (arseniger Säure) mittelst schwarzem Fluß und Holzkohlenpulver dar; das meiste jedoch durch Destillation von Arsenikeisen, Speiskobalt und Mispickel ($Fe\,As + Fe\,S_2$). Die Erze werden zu diesem Zweck durch Aufbereitung von der Gangart befreit und in möglichst feine Schlieche verwandelt; diese wird trocken mit etwas Kohlenpulver vermengt und in ungefähr 2 bis 3 Fuß lange thönerne röhrenförmige Retorten gebracht, welche in einem sog. Galeerenofen eingemauert sind und bei starker Rothglühhitze destillirt. Sobald Dämpfe von Arsenik beginnen aus der Mündung der Retorten zu entweichen, legt man den Retorten ähnliche, 2 Fuß lange Vorlagen vor und lutirt die Fugen möglichst dicht. Da das überdestillirte Arsenik noch unrein ist, und stets arsenige Säure eingemengt enthält, wodurch es grau erscheint, so sublimirt man es meistens unter Zusatz von Kohle noch einmal um. Wendet man, wie in Schlesien und Sachsen, Mispickel zur Darstellung an, so bleibt einfach Schwefeleisen als Abbrände zurück, was, an der Luft geröstet, zur Darstellung von Eisenvitriol benutzt wird.

Das Arsenik wurde 1733 von **Brandt** entdeckt und nach dem griechischen Namen des gelben Schwefelarseniks *αρσενικον* benannt.

Arsenik und Sauerstoff.

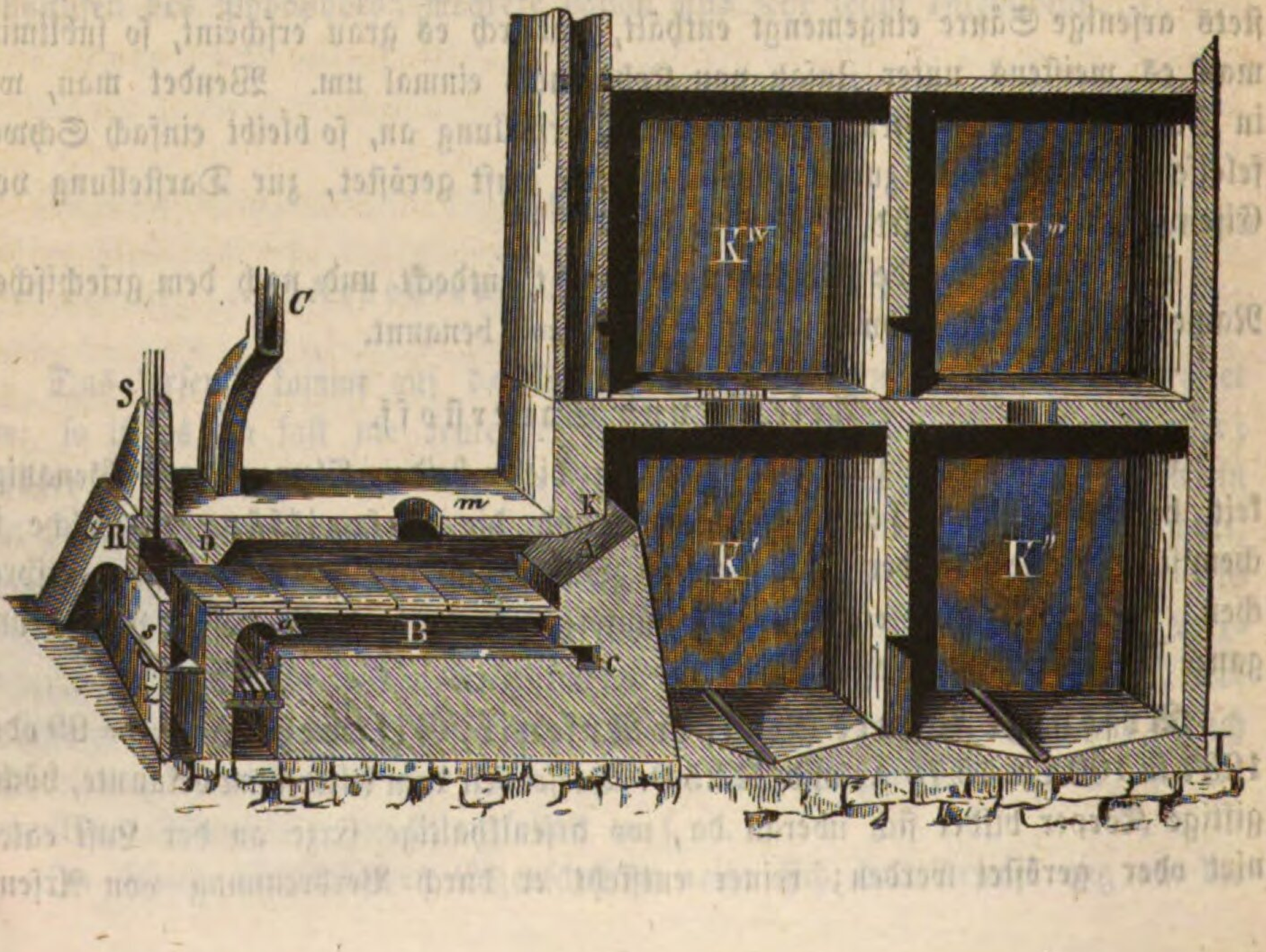
Es sind bis jetzt zwei Verbindungen dieser beiden Elemente mit Genauigkeit bekannt, die **arsenige Säure** und die **Arseniksäure**, welche in chemischer Beziehung der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure entsprechen. Man hat noch ein Suboxyd unterschieden, doch ist dessen Natur und ganze Existenz noch zweifelhaft.

Arsenige Säure (Weißer Arsenik, Giftmehl) $As\,O_3 = 99$ oder 1237 in 100 Th. 75,75 As und 24,25 O. Dieser seit dem Alterthum bekannte, höchst giftige Körper bildet sich überall da, wo arsenikhaltige Erze an der Luft calcinirt oder geröstet werden; reiner entsteht er durch Verbrennung von Arsenik

in Sauerstoffgas, oder in atmosphärischer Luft; wobei er sich auf die kalten Wände der Verbrennungsgefäße als ein weißer mehliger Körper absetzt. Die arsenige Säure krystallisirt leicht in Octaëdern, schmilzt beim Erhitzen zu einer hellen glasartigen Masse, Arsenikglas, und läßt sich unverändert sublimiren. Das Arsenikglas wird nach längerer Zeit trübe, indem es sich von der Oberfläche aus in eine porzellanartige Masse verwandelt, welche eine krystallinische Modification des Arsenikglases ist. Die glasige Säure löst sich in 25 Th., die porzellanartige dagegen erst in 75 Th. kalten Wassers; in kochendem Wasser sind beide ziemlich gleich löslich, indem dabei letztere in erstere übergeht. Die arsenige Säure hat einen unangenehmen, süßlichen, hinterher scharfen Geschmack; sie ist höchst giftig, und selbst das metallische Arsenik wirkt wegen seiner leichten Oxydirbarkeit giftig. Die besten Gegenmittel sind: durch Ammoniak frisch gefälltes Eisenoxydhydrat und durch Kali niedergeschlagenes Magnesiahydrat.

Die arsenige Säure wird in großen Quantitäten gebraucht in der Färberei, in der Kattundruckerei zur Darstellung gelber, blauer und grüner Metallfarben, namentlich des Schweinfurter Grüns, in der Glasfabrikation u. s. w. Man gewinnt deßhalb dieselbe auf vielen Hüttenwerken als Nebenprodukt, indem man gepochte arsenikhaltige Kobalt-, Nickel-, Zinn- oder Kupfererze in eigenen Flamm- oder Muffelöfen röstet, und die dabei entweichende arsenige Säure in besonderen Kammern, den sog. Giftfängen, ansammelt. Oder man stellt sie auf eigenen Hütten, den sog. Gifthütten, wie in Schlesien und Sachsen, aus Arsenikeisen und Arsenikkies in ähnlicher Weise dar. (Fig. 19) zeigt uns einen Längsdurchschnitt eines Arsenik-Muffelröstofens. A ist die Feuerung, von welcher aus die Flamme sich durch die Oeffnungen a gleichmäßig in B ver-

Fig. 19.



breitet und den Boden der Muffel, welcher aus großen feuerfesten Thonplatten construirt ist, erhitzt. Die Verbrennungsprodukte sammeln sich am Ende von B in dem Kanal c, der sich nach beiden Seiten theilt und zwischen doppelten Seitenwänden der Muffel nach dem Schornstein C führt, so daß die Erwärmung der Muffel nicht allein von dem Boden, sondern auch von den Seitenwänden aus erwärmt wird. Die Arsenikschliechen werden durch die Oeffnung m in die Muffel gegeben und von der Arbeitsseite D aus, mittelst langen eisernen Krücken, auf dem Boden der Muffel ausgebreitet und während des Röstens mehrmals umgewandt. Da die Luft von D aus ungehindert in die Muffel eintreten kann, so verbrennt alles Arsenik zu arseniger Säure, die durch einen schwachen Luftstrom, welcher durch einen mit den Condensationskammern in Verbindung stehenden Schornstein erzeugt ist, durch den Kanal K in die Kammern oder Giftfänge K', K'' u. s. w. geführt wird und sich hier als unreines Giftmehl absetzt. Ist die Schlieche abgeröstet, so wird sie noch glühend aus der Muffel gezogen und bei geöffnetem Schieber s in den Zwischenraum Z gestürzt; sobald dies geschehen, wird der Schieber wieder geschlossen und die Muffel sofort mit neuen Schliechen beschickt. Da bei dem Beschicken und Ausleeren der Muffel, ebenso bei dem Wenden der Schliechen leicht etwas Arsenikdampf aus der Arbeitsöffnung der Muffel entweicht, so ist der vordere Theil des Ofens mit dem Rauchmantel R umgeben, dessen Fortsetzung der selbständige Schornstein S bildet.

Um die noch mit metallischem Arsenik und mechanisch mit fortgeführter Schlieche verunreinigte graue arsenige Säure zu reinigen, wird sie noch einer Sublimation unterworfen in runden eisernen Kesseln, auf welchen mehrere cylindrische Ringe, sog. Straken von Eisenblech gesetzt werden, die oben in ein weites Rohr endigen, welches mit den Giftfängen in Verbindung steht. Die arsenige Säure setzt sich anfangs als ein lockeres Pulver ab, schmilzt aber allmälig durch die sich steigernde Hitze, so daß sie als Arsenikglas erhalten wird.

Arsenikfäure $AsO_5 = 115$ oder 1437, in 100 Th. 65,21 As und 34,79 O. Diese erhält man durch Oxydation der arsenigen Säure mittelst Salpetersäure oder Königswasser; beim Verdampfen der Lösung bleibt sie als eine weiße undurchsichtige Masse zurück, die sich nur langsam in Wasser löst, dagegen bei langem Liegen an feuchter Luft allmälig zerfließt. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt sie in großen hellen wasserhaltigen Krystallen, die leicht löslich sind; sie ist sehr giftig. In der Glühhitze zerlegt sie sich in Sauerstoffgas und arsenige Säure; schweflige Säure reducirt sie zu arseniger Säure. An Kali gebunden erhält man sie durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen arseniger Säure und Salpeter. Diese Verbindung wird in der Kattundruckerei als Reservage benutzt.

Die arsenige Säure und die Arsenikfäure bilden mit den Basen zahlreiche Salze, erstere ist jedoch nur eine schwache Säure, ihre Salze werden oft schon durch die Kohlensäure zerlegt. Mit Kohle geglüht werden sie reducirt und

bilden unter Arsenikgeruch meiſt Arsenikmetalle. Nur die Salze mit alkaliſcher Baſis ſind von beiden Säuren in Waſſer löslich. In denen der arſenigen Säure erzeugt ſalpeterſaures Silberoxyd einen gelben, Schwefelwaſſerſtoff einen gelben, Kupferoxydſalze einen gelbgrünen, in Säuren, in Ammoniak und in Kali löslichen Niederſchlag. Erhitzt man arſenikſaures Kali mit Eſſigſäure, oder arſenige Säure mit eſſigſaurem Kali oder Natron bis zum Glühen, ſo entwickelt ſich ein äußerſt ekelhafter Geruch nach Alkarſin. Die arſenikſauren Salze werden durch ſalpeterſaures Silberoxyd rothbraun, durch Kupferoxydſalze blaugrün, durch Schwefelwaſſerſtoff erſt nach längerer Einwirkung gelb gefällt. Kalk, Baryt und Bleioxydſalze fällen ſowohl die arſenigſauren, als die arſenikſauren Salze, weiß. Die arſenikſauren Salze ſind den dreibaſiſch phosphorſauren Salzen iſomorph.

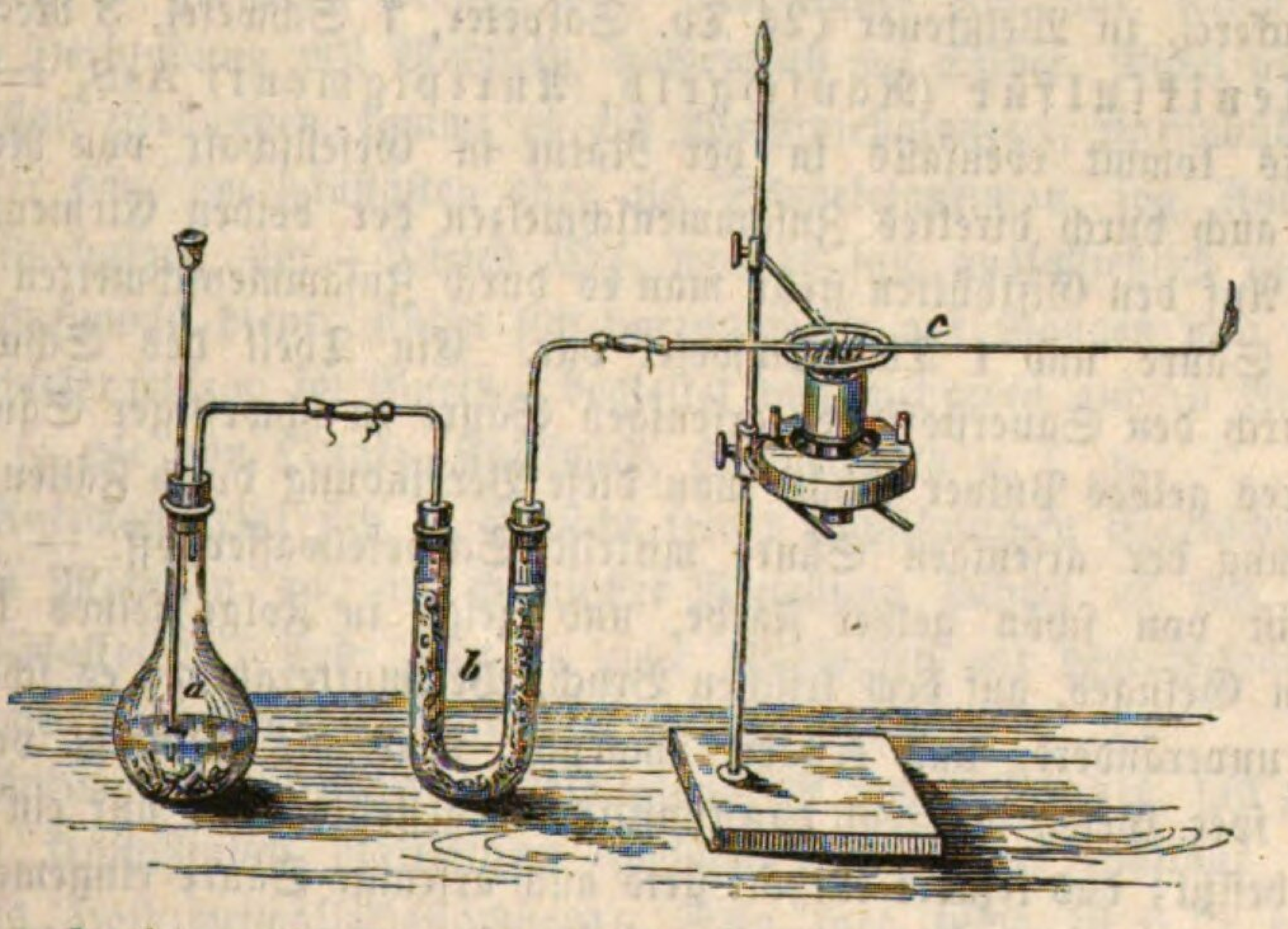
Arſenikwaſſerſtoff $AsH_3 = 78$ oder 975. Der Arſenikwaſſerſtoff iſt ein farbloſes Gas, von ekelhaftem Geruch und äußerſt giftigen Eigenſchaften. Sein ſpec. Gew. iſt 2,69, bei — 30° C verwandelt es ſich in eine farbloſe Flüſſigkeit; es iſt leicht entzündlich und verbrennt mit fahler rauchender Flamme zu Waſſer und arſeniger Säure; kalte Körper in die Flamme gehalten, beſchlagen ſich mit einem ſchwarzen Spiegel von metalliſchem Arſenik; eine gleiche Erſcheinung beobachtet man beim Durchleiten deſſelben durch glühende Röhren, indem es hierdurch in freien Waſſerſtoff und metalliſches Arſenik zerlegt wird. Vom Waſſer wird es nur wenig aufgelöst; längere Zeit aufbewahrt, zerſetzt es ſich, und ſetzt an die Wände, ähnlich dem Phosphorwaſſerſtoff, einen braunen feſten Körper ab, der als ein feſter Arſenikwaſſerſtoff angeſehen wird. Mit Chlorgas in Berührung gebracht, wird es augenblicklich zu Chlorwaſſerſtoffſäure und Chlorarſenik zerſetzt.

Man erhält das Arſenikwaſſerſtoffgas leicht durch Auflöſen einer Legirung von Zink oder Zinn mit Arſenik in Chlorwaſſerſtoffſäure, es bildet ſich Chlorzinn oder Chlorzink, welche gelöst zurückbleiben, während Arſenikwaſſerſtoff entweicht. Mit viel freiem Waſſerſtoff gemengt, bildet es ſich in jedem Waſſerſtoffentwicklungsapparat, in welchem man zu dem gewöhnlichen Gemiſche metalliſches Arſenik (von Zink und Schwefelſäure), oder die Löſung irgend einer Säure des Arſeniks, oder deren Salze hinzu bringt; es wird hierbei die Säure des Arſeniks reducirt und Arſenikwaſſerſtoff gebildet. Da das Zink oder die Schwefelſäure, welche man zur Waſſerſtoffentwicklung anwendet, häufig kleine Mengen Arſenik enthalten, ſo iſt dem auf gewöhnlichem Wege dargeſtellten Waſſerſtoff nicht ſelten etwas Arſenikwaſſerſtoff beigemengt.

Auf die leichte Bildung, und leichte Zerſetzbarkeit des Arſenikwaſſerſtoffgaſes in der Wärme, gründet ſich ſeine Anwendung zur ſicheren Entdeckung der kleinſten Spuren von Arſenik, beſonders bei Vergiftungen. Findet man in einem ſolchen Falle in den Eingeweiden keine Körnchen von Arſenik, arſeniger Säure oder Arſenikſäure mehr, ſo äſchert man dieſe unter Zuſatz von Salpeter vollſtändig ein, wodurch alles vorhandene Arſenik in dem Rückſtand als arſenikſaures

Kali enthalten ist, welches sich dann leicht durch Kochen mit Wasser ausziehen läßt. Besser verfährt man jedoch so, daß man die organischen Substanzen der Eingeweide und des Harns durch Eindampfen mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme verkohlt, und die abgedampfte Masse so lange mit starker Salpetersäure behandelt, bis alle organische Substanz oxydirt ist und die Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint; hierauf dampft man so lange ab, bis jede Spur Salpetersäure verschwunden ist. Hat man die Gegenwart von Antimon zu befürchten, so setzt man der mit Salpetersäure oxydirten Flüssigkeit Soda zu, dampft zur Trockene und schmilzt; zieht man jetzt die Masse mit Wasser aus, so bleibt alles Antimon als antimonsaures Natron im Rückstand. Die nun auf dem einen oder anderen Weg erhaltene, aber von Salpetersäure freie Lösung, prüft man dann in dem sog. Marsh'schen Apparat auf Arsenik. Dieser besteht aus einem kleinen Kölbchen a (Fig. 20), das durch einen doppelt

Fig. 20.



durchbohrten Kork verschlossen ist, in dessen einer Oeffnung ein Trichterrohr, und in der andern Oeffnung eine rechtwinkelig gebogene Gasleitungsröhre sich befindet, welche letztere Röhre in luftdichter Verbindung mit einer Chlorcaliumröhre b, und der am äußeren Ende in eine Spitze ausgezogenen schwer schmelzbaren Glasröhre c, steht. In die Flasche bringt man etwas reines Zink und verdünnte Schwefelsäure; sobald der ganze Apparat mit Wasserstoffgas erfüllt ist, bringt man unter die Glasröhre c eine oder mehrere Spirituslampen, und prüft das Gas auf seine Reinheit; bleibt die Röhre vollständig rein, so setzt man durch das Trichterrohr von der auf Arsenik zu prüfenden Flüssigkeit zu; enthält diese auch nur die allergeringste Spur von Arsenik, so bilden sich bald hinter den glühenden Stellen der Röhre c die oben erwähnten schwarzen Metallspiegel von metallischem Arsenik. Diese Metallspiegel dürfen nicht durch verdünnte Salpetersäure, oder durch eine Lösung von unterchlorigsaurem Kali verschwinden, widrigen Falls sie höchst wahrscheinlich von Antimonwasserstoff herrühren.

Arsenik und Schwefel.

Diese Körper gehen mehrere Verbindungen mit einander ein, die drei wichtigsten derselben, welche den Sauerstoffverbindungen des Arseniks entsprechen, sind:

Arsenikfulfid — rothes Schwefelarsenik, Realgar AsS_2 = 107 oder 1337. Es kommt fertig gebildet in der Natur vor, außerdem wird es leicht durch Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile erhalten; es hat 3,544 spec.Gew., ist roth, durchsichtig bis durchscheinend, läßt sich leicht schmelzen und sublimirt unverändert über. Bei richtiger Zusammensetzung hat es krystallinisches Gefüge; das im Handel vorkommende enthält meist mehr Schwefel und ist dann glasig. In Sachsen stellt man es auf den Gifthütten durch Destillation eines Gemenges von Schwefelkies mit Arsenikkies, und nochmaligem Umschmelzen des gewonnenen Realgars dar. Es dient als Malerfarbe, in der Kattundruckerei, zu Weißfeuer (24 Th. Salpeter, 7 Schwefel, 3 Realgar).

Arsenikfulfür (Rauschgelb, Auripigment) AsS_3 = 123 oder 1537. Es kommt ebenfalls in der Natur in Gesellschaft von Realgar vor und kann auch durch direktes Zusammenschmelzen der beiden Elemente erhalten werden. Auf den Gifthütten stellt man es durch Zusammenschmelzen von 7 Th. arseniger Säure und 1 Th. Schwefel dar. Ein Theil des Schwefels wird hierbei durch den Sauerstoff der arsenigen Säure zu schwefliger Säure oxydirt. Als lockeres gelbes Pulver erhält man diese Verbindung durch Fällen der wässerigen Lösung der arsenigen Säure mittelst Schwefelwasserstoff. — Das Auripigment ist von schön gelber Farbe, und zeigt in Folge seines krystallinisch blätterigen Gefüges, auf dem frischen Bruch, Perlmutterglanz; es schmilzt leicht, sublimirt unverändert, und erstarrt amorph. Das als Mineral vorkommende hat 3,46 spec. Gew., während das künstlich dargestellte meist nur ein spec. Gew. von 2,7 besitzt; das letztere enthält stets auch arsenige Säure eingemengt, welche aus dem Pulver mit heißem Wasser theilweise ausgezogen werden kann; solches Auripigment ist natürlich sehr giftig. Reines Auripigment ist in Wasser, Alkohol und verdünnter Säure ganz unlöslich, dagegen leicht löslich in Kalilauge; von Salpetersäure und Königswasser wird es unter oxydirender Zersetzung gelöst. Man benutzt es als Malerfarbe, in der Färberei zur Reduktion des Indigos, in der Kattundruckerei, zum Wegbeizen der Haare u. s. w.

Arsenikfupersulfid AsS_5 = 155 oder 1937. Dieses Fünffach-Schwefelarsenik, welches in seiner Zusammensetzung der Arseniksäure entspricht, erhält man durch Fällen der Arseniksäure mittelst Schwefelwasserstoff. Es bildet ein hellgelbes Pulver, das wie die vorigen Verbindungen leicht schmelzbar und sublimirbar ist, sich nicht im Wasser, wohl aber in Alkalien löst, und von Salpetersäure unter Oxydation gelöst wird.

Chlorarsenik $As\,Cl_3$ = 181,5 oder 2268. Man kennt bis jetzt nur diese eine Verbindung des Arseniks mit Chlor. Sie ist eine farblose Flüssigkeit von 6,3 spec. Gew., bildet an der Luft weiße Dämpfe, und siedet be

132° C; mit wenig Wasser, Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen läßt sie sich leicht mischen, mit einer größeren Menge Wasser zusammengebracht, zerlegt sie sich in Chlorwasserstoffsäure und arsenige Säure. Man erhält das Chlorarsenik durch Einleiten von trockenem Chlorgas in gepulvertes Arsenik, oder durch Destillation eines Gemenges von 1 Th. Arsenik und 6 Th. Quecksilberoxyd, oder durch Destillation von arseniger Säure, Kochsalz und Schwefelsäure.

Antimon

Stibium Spießglanz Sb = 129 oder 1612.

Das Antimon ist auf der Erde nicht sehr verbreitet, kommt aber an einzelnen Orten in größerer Menge vor. Es findet sich nur selten gediegen, häufiger in Verbindung mit Metallen, namentlich mit Silber, Nickel und Kupfer; mit Sauerstoff verbunden, kommt es als Weißspießglanzerz, Antimonblüthe und Antimonocker vor, am häufigsten aber als Schwefelantimon, sog. Antimonglanz oder Grauspießglanz vor. Dieses Erz, welches fast ausschließlich zur Gewinnung des Antimons dient, findet sich vorzugsweise auf Gängen und Lagern in älterem Schiefergebirge im Gneis, begleitet von mehreren andern Antimonverbindungen, so wie von Quarz, Kalkspath, Schwerspath u. s. w.

Das Antimon reiht sich in Hinsicht seiner physikalischen Eigenschaften vollkommen den Metallen an, in chemischer Beziehung nähert es sich jedoch so sehr den Metalloiden, und zeigt so viele Analogien mit dem Arsenik, daß es wohl am zweckmäßigsten hier betrachtet werden dürfte.

Das Antimon hat lebhaften Metallglanz, ist von hellgrauer, fast zinnweißer Farbe und krystallinisch blätterigem Gefüge, vollkommen spaltbar nach den Flächen des Halbzweimalsechsflächners. Sein spec. Gew. ist 6,7; es schmilzt bei 450°, in der Weißglühhitze läßt es sich bei Abschluß der Luft sublimiren, an der Luft verbrennt es mit leuchtender und rauchender Flamme zu flüchtiger antimoniger Säure; es ist sehr spröde und läßt sich leicht pulvern. Von Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht aufgelöst, concentrirte Schwefelsäure verwandelt es beim Erhitzen unter Bildung von schwefliger Säure in weißes schwefelsaures Antimonoxyd, welches mit Wasser in ein unlösliches basisches und in ein lösliches saures Salz zerfällt. Durch Salpetersäure wird das Antimon leicht in seine unlöslichen Oxydationsstufen verwandelt, ohne jedoch eine Verbindung mit der Salpetersäure einzugehen. Von Königswasser wird es leicht in lösliches Antimonchlorid verwandelt.

Das Antimon wird stets aus dem im Handel vorkommenden Schwefelantimon dargestellt. Früher bediente man sich dazu ganz allgemein der sog. Niederschlagbarkeit, welche darauf beruht, daß das leicht schmelzbare Schwefelantimon in der Glühhitze seinen Schwefel an andere Metalle, namentlich an

Eisen leicht überträgt. Man bringt zu dem Ende Stabeisenabfälle in großen irdenen Tiegeln zum starken Glühen und setzt dann allmälig 2 bis 2½ Theile gepulvertes Schwefelantimon hinzu, rührt die geschmolzene Masse gut um und läßt sie langsam erkalten. Es hat sich hierbei regulinisches Antimon (regulus antimonii) gebildet, welches sich unten in dem Tiegel absetzt, während das geschmolzene Schwefeleisen als Schlacke oben auf sitzt; da diese Verbindung jedoch sehr schwer schmelzbar ist und sich nur unvollkommen vom Antimon abscheidet, so setzt man zweckmäßig eine kleine Menge wasserfreies, schwefelsaures Natron und einige Prozent Kohlenpulver zu, wodurch eine leicht flüssige Schlacke von Schwefeleisen und Schwefelnatrium entsteht. Das so dargestellte Antimon ist aber stets eisenhaltig, und muß, um dieses zu oxydiren, mit etwas Salpeter umgeschmolzen werden. Da der Verbrauch des Antimons in neuerer Zeit, wegen seiner Anwendung zu vielen leicht schmelzbaren Metalllegirungen, sehr zugenommen hat, so hat man angefangen, es auf Hüttenwerken direkt aus seinen geschwefelten Erzen darzustellen. Man röstet es in einem muffelförmigen großen Flammofen, zu dessen ebenem Heerd von allen Seiten die Luft ungehindert hinzutreten kann, bei mäßiger Hitze und öfterem Umrühren so lange durch, bis ungefähr $^3/_5$ des angewandten Erzes oxydirt ist. Alsdann gibt man stärkeres Feuer, wobei das gebildete Antimonoxyd auf das noch unzersetzt vorhandene Schwefelantimon oxydirend einwirkt, so daß sich eine große Menge schweflige Säure entwickelt, während metallisches Antimon auf dem Heerd zurückbleibt. Diese Zersetzung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt: $3 (SbO_3 + SbO_5) + 4 SbS_3 = 12 SO_2 + 10 Sb$. Das so gewonnene Antimon enthält stets noch Schwefelantimon eingemengt. Eine andere Methode ist die, daß man die Oxydation des Schwefelantimons in dem Flammofen ganz vollendet, wodurch man etwa 73% des angewandten Schwefelantimons erhält, und diese in großen Tiegeln entweder mit $^2/_5$ rohen Weinstein oder mit Kohlenpulver und Kohlenklein, welches zuvor mit einer heißen concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron getränkt ist, zusammenschmilzt. Die Kohle wirkt reducirend, während das kohlensaure Natron dem gerösteten Erz den letzten Antheil Schwefel entzieht. Die über dem geschmolzenen Antimon sich absetzende hellgrüne, alkalische Schlacke enthält ziemlich viel Schwefelantimon und Antimonoxyd, wodurch es kommt, daß man bei dieser Darstellung etwa nur 60% Antimon gewinnt. Dieses Antimon ist matt von Farbe, was durch einen Gehalt an Kalium bedingt ist; diesen kann man leicht durch Umschmelzen an der Luft oder durch Schmelzen mit etwas Salpeter, wodurch das Kalium oxydirt wird und in die Schlacke geht, beseitigen.

Das käufliche Antimon enthält gewöhnlich kleine Mengen Eisen, Blei, Schwefel und Arsenik, von denen letzteres für seine Anwendung in der Medicin besonders nachtheilig ist. Um es hiervon zu befreien, schmilzt man es mit $^1/_{10}$ Salpeter, oder mehrere Male mit kohlensaurem Natron und etwas Schwefelantimon. Am vollständigsten und billigsten erreicht man diesen Zweck dadurch, daß man das rohe Antimon mit 2% Schwefeleisen, $^1/_{16}$ Schwefelantimon und

$^1/_8$ Soda eine Stunde lang zusammenschmilzt; hierauf trennt man das Antimon von der Schlacke, und schmilzt es noch zweimal mit Soda, das erstemal mit $^1/_{10}$, das zweitemal mit $^1/_{16}$ Soda.

Das Antimon ist schon seit dem fünfzehnten Jahrhundert bekannt und von Basilius Valentinus entdeckt. Sein Name soll von ἀντι (gegen) und moine (Mönch) abgeleitet sein, indem nämlich ein französisches Mönchskloster durch zu häufigen Genuß von Schwefelantimon in der Absicht, fett zu werden, ausgestorben sein soll.

Antimon und Sauerstoff.

Man hat vier Oxydationsstufen des Antimons unterschieden. Diese sind: Antimonsuboxyd, Antimonoxyd, antimonige Säure und Antimonsäure. Das Antimonsuboxyd Sb_3O_4 ist noch wenig untersucht, es bildet ein schwarzes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft verglimmt. Mit Säuren behandelt, zerfällt es in das Oxyd und in Antimon. Es bildet sich durch langsame Oxydation des Antimons an feuchter Luft, oder durch Einwirkung des galvanischen Stroms auf die concentrirte Lösung des weinsteinsauren Antimonoxyd-Kali's (Brechweinstein). Die antimonige Säure SbO_4 betrachtet man gegenwärtig nicht mehr als eine selbstständige Säure, sondern als eine Verbindung von antimonsaurem Antimonoxyd $SbO_3 . SbO_5$, so daß hier nur näher zu betrachten sind:

Antimonoxyd (flüchtige antimonige Säure) $SbO_3 = 153$ oder 1912 in 100 Th. 84,31 Sb und 15,69 O. Dasselbe kommt als ein Mineral, Weißspießglanzerz, vor, von welchem in neuester Zeit ein beträchtliches Lager in der Provinz Constantine in Algier entdeckt ist. Künstlich erhält man es durch vorsichtiges Verbrennen von Antimon bei beschränktem Luftzutritt, wobei es sich entweder als lockere weiße Masse (Antimonblume), oder als nadelförmige Krystalle an die kältern Theile des Verbrennungsgefäßes absetzt. Frei von antimonsaurem Antimonoxyd aber an Wasser gebunden ($SbO_3 + HO$) erhält man es durch Zersetzung des Antimonchlorids mittelst einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron.

Es bildet ein weißes krystallinisches Pulver, schmilzt und läßt sich bei Abschluß der Luft unverändert sublimiren. Bei Gegenwart der Luft verwandelt es sich in antimonsaures Antimonoxyd, welches nicht flüssig ist. Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure und Weinsteinsäure vollkommen auf, ebenso in Alkalien, gegen die es sich wie eine Säure verhält und förmliche Salze damit bildet, deren Lösungen beim längeren Kochen wasserfreies Oxyd fallen lassen. Gegen stärkere Säuren verhält es sich wie eine schwarze Basis.

Antimonsäure $SbO_5 = 169$ oder 2112 in 100 Th. 76,33 Sb und 23,67 O. Sie findet sich in der Natur nur selten, als Antimonocker, künstlich dargestellt bildet sie ein blaß gelbes Pulver, in wasserhaltigem Zustand ist sie weiß. In mäßiger Wärme verliert sie das Wasser, bei höherer Temperatur

gibt sie Sauerstoff ab, wird vorübergehend gelb und verwandelt sich in antimonsaures Antimonoxyd. In Wasser ist sie in sehr geringer Menge löslich, vollständig dagegen in Chlorwasserstoffsäure und kaustischen Alkalien. Sie bildet sich durch Verpuffen von gepulvertem Antimon oder Schwefelantimon mit 3 Th. Salpeter; aus dem sich hierbei bildenden, in Wasser unlöslichen sauren antimonsauren Kali bleibt die Antimonsäure beim Ausziehen des Kali mit Salpetersäure oder verdünnter Schwefelsäure als weißes Hydrat ($SbO_5 + HO$) zurück. Auch entsteht sie durch Einwirkung von Königswasser, welches einen Ueberschuß von Salpetersäure enthält, auf gepulvertes Antimon. Auch scheidet sie sich bei Zersetzung des Fünffach-Chlorantimons durch Wasser aus.

Die auf diesen verschiedenen Wegen dargestellten Säuren haben zwar gleiche Zusammensetzung, aber nicht gleiche Eigenschaften. Das durch Schmelzen von Antimon mit Salpeter erhaltene neutrale antimonsaure Kali bildet eine gummiartige Masse, welche nach der Formel $KO . SbO_5$ zusammengesetzt ist. Schmilzt man dieses Salz oder Antimonsäurehydrat mit überschüssigem Kalihydrat, so scheiden sich aus der concentrirten Lösung dieser Masse in Wasser prismatische Krystalle von einem zweibasischen Salze aus, das die Zusammensetzung $2KO . SbO_5$ besitzt. Zur Unterscheidung hat man die in diesem Salze enthaltene Antimonsäure **Metaantimonsäure** genannt. Da die Lösung dieser Säure in Lösungen der Natronsalze einen schwer löslichen Niederschlag erzeugt, so wendet man diese Verbindung als Reagens auf Natronsalze an; es darf jedoch zu diesem Zweck nicht längere Zeit in Lösung aufbewahrt werden, indem es bald in das gewöhnliche antimonsaure Kali übergeht.

Die Antimonsäure wird in der Glas-, Porzellan- und Emailmalerei zur Hervorbringung von gelben Farben benutzt, in unreinem Zustand (Antimonasche) dient sie zu den gelben Glasuren des Töpfergeschirrs.

Antimonwasserstoff $SbH_3 = 132$ oder 1650. Beide Elemente treten nur zu dieser einen Verbindung zusammen, welche in jeder Hinsicht dem Arsenikwasserstoff ähnlich ist. Sie bildet ein farbloses Gas von unangenehmem Geruch, das leicht entzündlich ist und mit weißer rauchender Flamme verbrennt. Bringt man in die Flamme einen kalten Körper, so entsteht darauf ein von einem weißen Anflug umgebener metallglänzender Fleck. In der Glühhitze wird es zerlegt, weßhalb es, durch eine glühende Glasröhre geleitet, ähnlich dem Arsenikwasserstoff einen Metallspiegel von Antimon erzeugt, welcher jedoch von dem von Arsenik herrührenden Spiegel leicht unterschieden werden kann (vergl. Seite 115).

Das Antimonwasserstoffgas bildet sich, in geringer Menge vermischt mit einem Ueberschuß von Wasserstoff, wenn man eine Legirung von Zink und Antimon in einer Wasserstoffsäure auflöst; es entsteht aber auch, wenn man in einem Wasserstoffapparat gepulvertes Antimon, Brechweinstein oder ein Antimonoxyd zusetzt.

Antimon und Schwefel.

Es sind zwei Verbindungen des Antimons mit Schwefel bekannt, welche in ihrer Zusammensetzung dem Antimonoxyd und der Antimonsäure entsprechen.

Das Dreifach-Schwefelantimon (Antimonsulfid) SbS_3 = 177 oder 2212, in 100 Th. 72,42 Sb und 27,58 S ist das in der Natur vorkommende Grauspießglanzerz (vergl. Seite 117). Um es von der Gangart zu trennen, saigert man es in verschiedener Weise aus den Erzen aus. Die einfachste Art ist die, daß man die Erze in konischen, den Zuckerhutformen ähnlichen, gebrannten Thonröhren, welche mit dem engern Theil in die runde Oeffnung eines weiteren flachen Thongefäßes gesteckt sind, einträgt, und durch Umgeben der neben einander stehenden Thongefäße mit glühenden Kohlen das Schwefelantimon langsam ausschmilzt, welches sich in den untergesetzten Töpfen ansammelt. In diesem Zustand bildet es eine metallglänzende, schwarzgraue, strahlige Masse, die unter dem Namen Antimonium crudum in den Handel kommt. In der neueren Zeit wendet man zum Aussaigern des Schwefelantimons, nach Art der Wismuthsaigeröfen, wieder Thonröhren an, welche, zu mehreren neben einander, in geneigter Lage in einem Ofen eingemauert sind, und durch eine gemeinschaftliche Feuerung erhitzt werden; auch hat man angefangen, das Schwefelantimon in großen Flammöfen auszuschmelzen. Da das aus den Erzen gewonnene Schwefelantimon zu vielen Zwecken nicht rein genug ist, so stellt man es häufig durch direktes Zusammenschmelzen von Antimon und Schwefel und mehrmaligem Umschmelzen unter stetem Zusatz von etwas Schwefel dar. Das Schwefelantimon ist in concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Schwefelwasserstoffgas löslich; durch Salpetersäure wird es unter Abscheidung eines Antheils Schwefel oxydirt. Durch Wasserstoffgas wird ihm in der Glühhitze der Schwefel vollständig entzogen, ebenso durch mehrere Metalle, als Eisen, Kupfer und Zinn. Bei Abschluß der Luft läßt sich das Schwefelantimon destilliren, an der Luft erhitzt, wird es leicht oxydirt (vergl. Seite 118), indem sich schweflige Säure und Antimonoxyd bilden, welches letztere bei hoher Temperatur sich leicht mit dem Schwefelantimon vereinigt; nach dem Erstarren stellen diese Verbindungen von Antimonoxyd und Schwefelantimon glasartige Massen dar, welche die Namen Spießglanzglas, Spießglanzsafran (crocus antimonii) führen. Wird die Oxydation des Schwefelantimons durch Verpuffen mit Salpeter bewirkt, so erhält man ebenfalls, je nach der Quantität des hierbei angewandten Salpeters, derartige verschieden zusammengesetzte Gemenge, welche dann auch Kalium-Verbindungen enthalten. Bei einem Ueberschuß von Salpeter erhält man nur die höchsten Oxydationsstufen beider Elemente, nämlich antimonsaures und schwefelsaures Kali. Diese geschmolzene Masse nannte man früher nicht gewaschenes schweißtreibendes Spießglanz (Antimonium diaphoreticum non ablutum). Wasser zieht daraus schwefelsaures Kali und einen Theil des antimonsauren Kali's aus und hinterläßt das sog. gewaschene, schweißtreibende Spieß-

glanz (Antimonium diaphoreticum ablutum), welches fast nur aus wasserfreiem antimonsaurem Kali besteht. Wendet man weniger Salpeter an, so sieht die verpuffte Masse meist braun aus und ist größtentheils in Wasser löslich, solche Gemenge hat man Spießglanzlebern (hepar antimonii) genannt, und begreift unter diesem Namen auch die Verbindungen, welche durch Zusammenschmelzen von Schwefelantimon mit kohlensaurem Kali erhalten werden.

Das Dreifach-Schwefelantimon erhält man auch, mit Wasser verbunden, als ein orangegelbes Pulver, durch Fällen von sauren Lösungen von Dreifach-Chlorantimon mit Schwefelwasserstoff. Das Schwefelantimon löst sich leicht in Schwefelalkalien auf, indem es damit in Verbindung tritt. Wird diese Lösung in der Wärme vorgenommen und ein Ueberschuß von Schwefelantimon angewandt, so scheidet sich beim Erkalten ein Theil des überschüssig gelösten Schwefelantimons mit einem Gehalt von Antimonoxyd als ein rothbraunes Pulver aus. Setzt man zur abfiltrirten Lösung eine Säure, so scheidet sich abermals Schwefelantimon und zwar oxydfrei als rothes Pulver ab, beide Verbindungen führen den Namen Mineralkermes.

Fünffach-Schwefelantimon (Antimonsupersulfid) $Sb S_5 = 209$ oder 2612, in 100 Th. 61,72 Sb und 38,28 S. Dieses bildet sich durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine saure Lösung von Fünffach-Chlorantimon. Es ist ein lockeres orangegelbes Pulver, geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, vollständig löslich in Alkalien und Ammoniak. Mit den basischen Schwefelmetallen bildet es leicht Schwefelsalze, von denen das Schlieppesche Salz ($3 Na S \cdot Sb S_5 + 18 HO$) das bekannteste ist. Diese Verbindung erhält man durch Kochen von gewöhnlichem Schwefelantimon mit Natronlauge und Schwefel, Filtriren und Abdampfen. Es bildet ein in Tetraëdern krystallisirendes gelbes Salz. Setzt man zu der Lösung dieses Salzes eine verdünnte Säure, so schlägt sich aus derselben reines Fünffach-Schwefelantimon als orangerothes Pulver nieder, welches den Namen Goldschwefel (sulphur aurat.) führt.

Antimon und Chlor.

Auch diese Elemente gehen zwei Verbindungen mit einander ein, wovon die eine wiederum dem Antimonoxyd, die andere der Antimonsäure entspricht.

Dreifach-Chlorantimon (Antimonchlorid) $Sb Cl_3 = 235,5$ oder 2943 in 100 Th. 54,44 Sb und 45.56 Cl. Es ist eine weiße krystallinische Masse, von butterartiger Consistenz, weßhalb diese Verbindung früher den Namen Spießglanzbutter führte; sie schmilzt bei 72° und destillirt bei 180° unzersetzt über; an der Luft raucht sie schwach, zieht stark Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfließt zu einer öligen Flüssigkeit, die sich mit der Aufnahme von mehr Wasser stärker trübt und ein weißes Pulver, das sog. Algarothpulver fallen läßt, welches ein Antimonoxychlorür und nach der Formel $Sb Cl_3 + 5 Sb O$ zusammengesetzt ist. Setzt man dem Dreifach-Chlorantimon Chlorwasserstoffsäure zu, so erfolgt beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung;

dasselbe wird durch einen Zusatz von Weinsteinsäure bewirkt. Das Dreifach-Chlorantimon bildet sich leicht durch Einwirkung von Chlorgas auf überschüssiges Antimon, ebenso durch Destillation eines innigen Gemenges von 1 Th. gepulvertem Antimon oder Schwefelantimon mit 2 oder 3 Theilen Quecksilberchlorid (Sublimat), oder man löst das gewöhnliche Schwefelantimon in Chlorwasserstoffsäure auf, setzt einige Tropfen Salpetersäure zu, dampft ab und destillirt.

Blankes Eisen mit diesem Chlorantimon in Berührung gebracht, bedeckt sich schnell und gleichmäßig mit einer Schicht von Eisenoxydhydrat, weßhalb man dessen Lösung zum Brüniren von Gewehrläufen u. dgl. anwendet, außerdem wird es noch in der Medicin benutzt.

Das Fünffach-Chlorantimon (Antimonsuperchlorid) $SbCl_5$ = 306,5 oder 3831, in 100 Th. 42,08 Sb und 57,92 Cl. Bildet sich wie das vorige durch direkte Einwirkung von Chlorgas auf Antimon. Man erhitzt in einer Glasröhre das Antimon und leitet einen Strom von trockenem Chlorgas darüber, es destillirt dann als eine wasserhelle, sehr flüchtige Flüssigkeit über, die an der Luft stark raucht; durch stärkeres Erhitzen zerlegt sie sich in Dreifach-Antimonchlorid und freies Chlor, mit Wasser zerfällt es in sich ausscheidende Antimonsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Allgemeine Kennzeichen der Antimonverbindungen.

Schwefelwasserstoffgas erzeugt in ihnen einen charakteristischen orangegelben Niederschlag, der sich in Schwefelammonium und alkalischen Schwefelmetallen leicht löst und durch Säuren wieder daraus geschieden wird. Durch Verdünnen mit Wasser werden die meisten Antimonoxydsalze in sich ausscheidende basische und gelöst bleibende saure Salze zerlegt; Gegenwart von Weinsteinsäure verhindert diese Ausscheidung (wodurch sich die Antimonsalze von den ähnlichen sich verhaltenden Wismuthsalzen unterscheiden). Kaustische und kohlensaure Alkalien erzeugen darin (Brechweinstein und ähnliche Verbindungen ausgenommen) einen weißen Niederschlag von Antimonoxydhydrat, der sich leicht in einem Ueberschuß von Kali, nicht aber in Ammoniak oder kohlensauren Alkalien auflöst; ebenso erzeugen phosphorsaures Natron, Oxalsäure, Kaliumeisencyanür darin einen weißen Niederschlag. Mit Soda und Cyankalium auf Kohle in der innern Löthrohrflamme geschmolzen, werden die Antimonverbindungen reducirt, geben ein sprödes, metallisches Korn und beschlagen die Kohle mit einem weißen Anflug; aus der Flamme genommen fährt das Korn zu rauchen fort und umgibt sich mit kleinen weißen Krystallnadeln. Eisen und Zink schlagen das Antimon aus seinen Salzen metallisch nieder.

Die löslichen Antimonverbindungen sind giftig und wirken schon, in geringen Mengen eingenommen, stark Brechen erregend.

V. Gruppe: Bor und Kiesel.

Bor

Borum B = 10,9 oder 136.

Das Bor ist in der Natur nicht sehr verbreitet und kommt stets mit Sauerstoff verbunden als Borsäure vor, die, sowohl frei als gebunden an Basen, einen Gemengtheil oder Bestandtheil mancher vulkanischer Gesteine ausmacht.

Das Bor ist nur als ein dunkelbraunes, geschmack- und geruchloses, unschmelzbares, feuerbeständiges, in Wasser unlösliches Pulver bekannt, das weder von schwachen Säuren noch von Alkalien verändert wird; starke Salpetersäure oder Königswasser oxydiren es zu Borsäure. An der Luft bis zum Glühen erhitzt, verbrennt es ebenfalls zu Borsäure.

Das Bor kann nur durch Reduktion der Borsäure dargestellt werden, indem man Kalium mit Borsäure zusammenschmilzt, wobei sich das Kalium auf Kosten des Sauerstoffs der Borsäure oxydirt; aus der geschmolzenen Masse kann man mit Wasser oder noch besser durch eine schwache Salmiaklösung die überschüssige Borsäure, sowie das gebildete Kali und borsaure Kali ausziehen, während das Bor in der beschriebenen Form zurückbleibt.

Das Bor wurde 1808 gleichzeitig von Davy, sowie von Gay-Lussac und Thénard entdeckt. Sein Name ist von dem zuerst aus dem Orient bekannt gewordenen Borax, in welchem das Bor in größter Menge enthalten ist, abgeleitet.

Borsäure (Sedativ-Salz) BO_3 = 34,9 oder 436, in 100 Th. 31,22 B und 68,78 O. Frei findet sie sich, in nicht unbeträchtlicher Menge, in den heißen Wasserdämpfen, welche an mehreren Orten dem vulkanischen Boden Toskana's entströmen; in Egypten findet sie sich an Natron gebunden in dem Tinkal; an Magnesia gebunden bildet sie den Boracit, mit Kieselerde und Kalk bildet sie den Turmalin und Datholit.

Die Borsäure ist im wasserfreien Zustand ein farbloses, durchsichtiges Glas, das an der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht, sich trübt und zerfällt. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, viel leichter in kochendem. Aus der heißen Lösung krystallisirt sie in perlmutterglänzenden Schuppen mit einem Wassergehalt von 43,6 % oder 3 Aequiv. Bei 160° gibt sie den größten Theil dieses Wassers bis auf 11 % wieder ab, den Rest verliert sie erst unter starkem Aufblähen in der Glühhitze. Auch ist sie in 6 Theilen Alkohol löslich, der dann mit grüner Flamme verbrennt. Ihre wässerige Lösung hat nur schwache saure Eigenschaften, in der Glühhitze dagegen treibt sie in Folge ihrer Feuerbeständigkeit fast alle flüchtigen Säuren aus, auf welches Verhalten sich ihre Anwendung bei Untersuchungen mit dem Löthrohr gründet. Die Borsäure verbindet sich mit den

Basen zu borsauren Salzen, welche betreffs der Sättigungscapacität der Borsäure sehr verschiedene Zusammensetzung zeigen, in den neutralen Salzen verhält sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Base wie 3 : 1; außerdem kommen darin die Verhältnisse 1 : 1, 2, 6, 1, 8 u. s. w. vor. Von den borsauren Salzen sind nur die mit alkalischer Basis in Wasser löslich, die übrigen werden unter Abscheidung von Borsäure in verdünnten Säuren gelöst. Behandelt man daher die in Wasser unlöslichen Salze mit Weingeist und einige Tropfen Schwefelsäure und zündet den Alkohol an, so brennt er mit der charakteristischen grünen Flamme.

In der Nähe von Siena im Toskanischen gewinnt man im Großen die Borsäure, indem man in die eigenthümlichen Schlammtümpel (Lagoni), welche von unterirdischen Wasserdämpfen, denen Borsäure, Kohlensäure, Ammoniak, Stickgas und Schwefelwasserstoff beigemengt sind, gespeist werden, aus benachbarten Quellen süßes Wasser leitet; dieses erwärmt sich bald und hält den größten Theil der Borsäure zurück. Nach 24 Stunden läßt man das Wasser in eine tiefer gelegene Lagune, dann in eine dritte und vierte, bis das Wasser ungefähr 1% Borsäure enthält. Durch Aufsammeln in großen Reservoiren klärt sich die schwache Borsäurelösung von allem Schlamm, worauf man sie in großen Bleipfannen zur Concentration abdampft. Bei dem Reichthum der dortigen Gegend an heißen Dampfquellen (Suffioni) benutzt man zum Eindampfen die warmen Dämpfe solcher Quellen, welche man unter die terrassenförmig übereinander liegenden Pfannen leitet. Ist die Lauge hinreichend concentrirt, so zapft man sie in hölzerne Krystallisirgefäße ab, worin sie sich mit einem Gehalt an schwefelsaurem Ammoniak, schwefelsaurer Magnesia, Schwefel und andern mechanischen Beimengungen ausscheidet, so daß diese rohe Säure höchstens 80% reine krystallisirte Borsäure enthält. Auf diese Weise werden jetzt jährlich an 3 Millionen Pfund Borsäure in Toskana gewonnen, die ausgeführt werden und in Italien, Frankreich und England zur Fabrikation des Boraxes dienen.

Im Kleinen stellt man sie aus dem käuflichen Borax $NaO . BO_3 + 10HO$ dar, indem man denselben in 4 Th. kochendem Wasser löst, einige Tropfen Lakmustinktur zusetzt und dann so lange Salzsäure zutropft, bis die schwachblaue Lösung roth wird; beim Erkalten krystallisirt die Borsäure heraus.

Anderweitige Verbindungen des Bors. In der neuern Zeit hat man sich bemüht, noch einige andere Verbindungen des Bors darzustellen, von diesen sind noch zu erwähnen: der Borstickstoff BN, derselbe stellt ein weißes, lockeres, feuerbeständiges Pulver dar, welches vor dem Löthrohr mit grüner Farbe verbrennt. An der Luft wird er durch die Feuchtigkeit derselben in Borsäure und Ammoniak zersetzt. Da die Borsäure in der Natur stets in Begleitung von Ammoniak auftritt, so hat man wohl die Vermuthung aufgestellt, daß in den genannten vulkanischen Gegenden ein Lager von Borstickstoff existire, welches durch die Einwirkung von Wasserdämpfen die angeführte Zer-

setzung erleide. — Der Borstickstoff bildet sich durch Glühen von Borsäure mit Cyankalium, oder von Borax mit Salmiak und aus Laugen der geglühten Masse. Bor und Schwefel vereinigen sich in der Weißglühhitze unter Feuererscheinung zu einem weißen Körper, der sich durch Wasser in Borsäure und Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Mit dem Chlor bildet das Bor ein farbloses Gas von saurem stechendem Geruch, das Borchlorid BCl_3; es entsteht durch Erhitzen von Bor in trockenem Chlorgas; da es durch Wasser in Borsäure und Salzsäure zerlegt wird, so muß es über Quecksilber aufgefangen werden. Eine analoge Verbindung geht es mit dem Brom ein. Eine ebenfalls analoge Verbindung ist das Borfluorid BFl_3. Diese entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von 2 Th. Flußspath und 1 Th. geschmolzener Borsäure in einem Flintenlaufe bis zum Weißglühen; borsaurer Kalk bleibt zurück, während Borfluorid als ein farbloses Gas von saurem, erstickendem Geruch entweicht; es greift das Glas nicht an, zieht sehr begierig Feuchtigkeit an und raucht deßhalb stark an der Luft; Wasser kann das 800fache seines Volums davon absorbiren. Ein Ueberschuß von Wasser zersetzt das Gas in sich ausscheidende Borsäure und eine eigenthümliche Säure, die Borfluorwasserstoffsäure $BFl_3 + HFl$. Rein und concentrirt erhält man diese Säure durch Zersetzung eines zusammengeschmolzenen Gemenges, von gleichen Th. Flußspath und Borax mit Schwefelsäure. In diesem Zustand bildet sie eine sehr sauer wirkende, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die das Glas nicht angreift.

Kiesel

Silicium Si = 14,8 oder 267.

Der Kiesel kommt nur mit Sauerstoff verbunden als Kieselerde außerordentlich verbreitet in der Natur vor.

Der Kiesel ist bis jetzt nur als ein dunkelbraunes, unschmelzbares, an der Luft unveränderliches Pulver bekannt, das in geglühtem Zustand weder an der Luft, noch in reinem Sauerstoffgas verbrennt. Der ungeglühte Kiesel verbrennt beim raschen Erhitzen zu Kieselsäure; alle Säuren, mit Ausnahme eines Gemenges von Flußsäure und Salpetersäure, sind ohne Wirkung auf denselben. Unrein erhält man den Kiesel durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit Kalium; wendet man dagegen statt der Kieselsäure Kieselfluorkalium an, so findet eine vollständige Zerlegung statt, indem sich Fluorkalium bildet und Kiesel abscheidet. Durch Ausziehen der geschmolzenen Masse mit Wasser erhält man den Kiesel rein, in welchem Zustand Berzelius ihn 1823 zuerst darstellte.

Kieselsäure (Kieselerde) SiO_3 = 45,3 oder 567, in 100 Th. 47,06 Si und 52,94 O. Der Kiesel bildet wie das Bor nur diese eine Verbindung mit dem Sauerstoff. Die Kieselsäure kommt in der Natur außeror-

dentlich verbreitet vor, in reinem krystallisirtem Zustand bildet sie den Bergkrystall und die vielen Varietäten des Quarzes; an Wasser gebunden bildet sie den Opal und Halbopal. Da die unermeßlichen Sandlager größtentheils aus Quarz bestehen und alle Gebirgsmassen außer den Kalkgebirgen Kieselerdeverbindungen sind, so besteht die ganze Erdrinde überwiegend aus Kieselsäure. Auch macht sie einen nie fehlenden Bestandtheil der Quell- und Flußwasser, der Pflanzen und mancher Thierstoffe aus.

In reinem Zustand ist sie vollständig farblos und krystallisirt, wie wir an Bergkrystallen sehen, in sechsseitigen Säulen und dem Zweimalsechsflächner; ritzt das Glas und hat eine Härte von 7, ihr spec. Gew. 2,7; sie kann nur im Knallgasgebläse geschmolzen werden, im Wasser und allen Säuren, die Flußsäure ausgenommen, ist sie vollständig unlöslich. Mit einem Ueberschuß von Kali geschmolzen, verbindet sie sich leicht zu im Wasser löslichem kieselsaurem Kali. Die auf chemischem Wege dargestellte Kieselsäure ist ein zartes weißes Pulver, das in Folge seiner großen Vertheilung sich in heißer verdünnter Kalilauge und selbst in kohlensaurem Kali auflöst. Scheidet man die Kieselerde aus ihren Verbindungen ab, so erhält man sie als eine gallertartige Masse, die zu einem durchscheinenden Hydrat ($3\,Si\,O_3 + 2\,HO$) mit 11% Wasser eintrocknet. Dieses ist in kaltem und namentlich in heißem Wasser in nicht unbeträchtlicher Menge löslich, woher es kommt, daß viele heiße Mineralquellen, wie z. B. die Geisire in Island, große Mengen Kieselerde zu Tage fördern und in ihrer Umgebung absetzen. Mit Potasche, Soda, Kalkerde u. s. w. zusammengeschmolzen, bildet die Kieselerde farblose Gläser.

Aus einem solchen reinen Kaliglas stellt man die Kieselsäure am besten chemisch rein dar, indem man es in Wasser oder verdünnter Salzsäure aufweicht, mit einem Ueberschuß von Säure bis zur staubigen Trockene abdampft, dann die Masse mit Säure befeuchtet und mit kochendem Wasser gut auswäscht, das Kieselsäurehydrat trocknet und glüht.

Die Kieselsäure ist in wässerigem Zustand eine sehr schwache Säure und verbindet sich selbst mit Säuren; bei höherer Temperatur, in geschmolzenem Zustand ist sie hingegen, ähnlich der Borsäure, eine sehr kräftige Säure, so daß sie fast alle Säuren aus ihren Verbindungen mit Basen austreibt und kieselsaure Salze, Silicate, bildet, die in Wasser und Säuren um so schwerer löslich sind, als in ihnen die Kieselsäure vorherrscht. Das Sättigungsverhältniß ist in diesen Salzen, welche im Mineralreich in großer Anzahl vorkommen, sehr verschieden, am häufigsten zeigen sie die Verhältnisse 1:1, 1:2 und 1:3 (Silicate, Bisilicate, Trisilicate); die Singulosilicate sind mit Ausnahme der kieselsauren Alkalien krystallinisch, die Bisilicate bilden aber in der Regel, namentlich die der Alkalien, glasige Massen. Viele der in der Natur vorkommenden Silicate enthalten Wasser. Von Salzsäuren und Schwefelsäuren werden nur wenige, besonders die wasserhaltigen, zersetzt, Flußsäure löst sie hingegen alle. Durch Schmelzen mit Kali, kohlensaurem Kali oder Baryterde werden sie alle aufgeschlossen, so daß sie dann in verdünnter Salzsäure löslich sind.

In der Form von Bergcrystall hat die Kieselsäure mancherlei Anwendung: außer zu Schmucksteinen (Schaumburger Diamanten) dient sie zu Brillengläsern, zu Zapfenlagern für stählerne Axen. In weniger reinem Zustand, als Quarz verwendet man sie zu feinen Glasflüssen oder Emails, zu harten Reibschalen, zum Schleifen, zum Glas, zur Smalte- und Porzellanfabrikation u. s. w.

Unter den weiteren Verbindungen des Kiesels sind noch die mit Schwefel, Chlor und Fluor hier zu erwähnen. Der Schwefelkiesel $Si S_3$ ist dem Schwefelbor ganz analog: er bildet sich durch Glühen von Kiesel in Schwefeldampf, er ist ein weißer pulverförmiger Körper, der in Berührung mit Wasser sofort eine lebhafte Zersetzung in Kieselsäure und Schwefelwasserstoff erfährt. Mit dem Chlor bildet der Kiesel eine Verbindung, das Kieselchlorid $Si Cl_3$, welches unter lebhafter Feuererscheinung beim Erhitzen von Kiesel in Chlorgas entsteht. In größerer Menge erhält man dasselbe, wenn man über ein glühendes Gemenge von Kieselsäure und Kohle trockenes Chlorgas leitet; in der wohl abgekühlten Vorlage verdichtet sich das Kieselchlorid mit einem Ueberschuß von freiem Chlor als ein farbloses, sehr dünnflüssiges Liquidum von erstickendem, dem Cyan ähnlichem Geruch. Durch Schütteln mit Quecksilber kann ihm leicht das Chlor entzogen werden. Es raucht stark an der Luft, siedet bei 59° und wird durch Wasser sofort in Kieselsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Interessanter sind die Verbindungen des Kiesels mit Fluor. Das Kieselfluorid $SiFl_3$, welches schon Scheele im Jahre 1774 beobachtet hat, bildet sich durch Erhitzen eines Gemenges von gleichen Th. Flußspath und Quarzsand mit 6 Th. Schwefelsäure in einem dickwandigen Kolben; hierbei entsteht schwefelsaurer Kalk, welcher zurückbleibt, und gasförmiges Kieselfluorid ($3 CaFl + SiO_3 + SO_3 = 3 CaO . SO_3 + SiFl_3$), welches als ein farbloses Gas von erstickendem, saurem Geruche und Geschmacke entweicht; es raucht an der Luft, indem es stark Feuchtigkeit aus derselben anzieht, weßhalb man es auch über Quecksilber auffangen muß. Durch Wasser erleidet es eine dem Borfluorid analoge Zersetzung; es scheidet sich nämlich ein Theil des Kiesels als gallertförmige Kieselsäure aus, während sich eine eigenthümliche, im Wasser lösliche Kieselfluorwasserstoffsäure $2 SiFl_3 . 3 HFl$ bildet ($3 Si Fl_3 + 3 HO = Si O^3 + 2 Si Fl_3 . 3 HFl$). Um eine concentrirte Lösung der wässerigen Kieselfluorwasserstoffsäure darzustellen, entwickelt man am besten aus einem Steingutgefäß das Kieselfluorgas und leitet es mittelst einer etwas weiten Gasleitungsröhre bis auf den Boden eines Cylinders, in welchem sich etwa ein Zoll hoch Quecksilber befindet; darüber gießt man das zu sättigende Wasser. Dadurch, daß die Röhre im Quecksilber endet, wird die Ausscheidung von Kieselsäure am Ende und in der Mündung der Gasleitungsröhre vermieden, wodurch sonst sehr bald eine Verstopfung der Röhre und dadurch Explosion des ganzen Apparats herbeigeführt werden kann. Ist die Flüssigkeit mit der Säure gesättigt, so filtrirt man sie von der ausgeschiedenen gallertförmigen Kieselsäure ab. Die in Wasser gelöste Kieselfluorwasserstoffsäure ist eine angenehme sauer schmeckende Flüssigkeit, etwas schwerer als Wasser, greift das Glas

nur in concentrirtem Zustand und beim Erhitzen damit an, indem sie Kieselsäure aus dem Glase aufnimmt und Fluorkieselgas bildet. Da die Kieselfluorwasserstoffsäure mit dem Kali schwerlösliches Kieselfluorkalium bildet, so wendet man sie zur Entdeckung von Kali in Verbindungen an; außerdem dient sie auch als Reagens zur Unterscheidung der Baryt- und der Strontianerde.

VI. Gruppe:

Kohlenstoff

Carbonicum C = 6 oder 75.

Der Kohlenstoff kommt in der Natur außerordentlich verbreitet und in ganz verschiedenen Formen vor. In ganz reinem krystallisirtem Zustand bildet er den Diamant; nur die gefärbten Varietäten desselben enthalten noch Spuren von Metalloxyden oder organischen Substanzen. Der Diamant findet sich in dem Schuttlande und in dem Sande mancher Flüsse, besonders in Ostindien, auf Borneo und in Brasilien. Als Muttergestein des Diamants sieht man in neuerer Zeit einen quarzreichen Glimmerschiefer, den Itacolumit an. Der Diamant hat eine Härte von 10 und ist der härteste aller Körper, er kann deßhalb auch nur mit seinem eigenen Pulver, Demantboord, geschliffen werden; besonders hart sind seine Krystallkanten, die gewöhnlich gekrümmt erscheinen und allein zum Glasschneiden tauglich sind. Zum Glasritzen und zum Schreiben auf Glas kann jeder Diamantsplitter benutzt werden. Die Diamanten haben ein spec. Gew. von 3,5 bis 3,55, sie sind schmelzbar; setzt man einen Diamant, zwischen Kohlenspitzen, der Hitze einer starken galvanischen Batterie aus, so blättert er sich stark auf und hinterläßt eine kalkähnliche Masse. An der Luft längere Zeit erhitzt, oder weißglühend in Sauerstoffgas gebracht, verbrennt er wie aller Kohlenstoff zu Kohlensäure. Von Säuren wird er nicht angegriffen.

Mit kleinen Einmengungen von Eisenoxyd und Kieselerde, findet sich der Kohlenstoff als Graphit (Reißblei, Wasserblei). Dieser bildet stark abfärbende dunkelgraue, metallglänzende Massen, welche aus lauter kleinen Krystallschüppchen bestehen. Er hat ein spec. Gew. von 2,2 und leitet die Electricität gut, während der Diamant dieß nur sehr schlecht thut. Künstlich bildet sich der Graphit häufig in unsern Schmelzöfen: so scheidet das Roheisen beim langsamen Erkalten auf seiner Oberfläche und in seiner ganzen Masse stets einen Theil des beim Schmelzen aufgenommenen Kohlenstoffs als Graphit aus. Diese Bildung des Graphits bei höherer Temperatur, wie das Verhalten des Diamants im Feuer, spricht gegen die Bildung des letzteren auf feurigem Wege; auch sind

alle Versuche, den Diamant auf diesem Wege künstlich darzustellen, gescheitert. Der Graphit kann ebenfalls nur in einem Strom von Sauerstoffgas vollständig verbrannt werden. Er dient zur Anfertigung der Bleistifte; ein Ueberzug desselben schützt unsere stark erhitzten Oefen vor dem schnellen Rosten.

Mit Wasserstoff und Sauerstoff verbunden und durch erdige Gemengtheile mehr oder weniger verunreinigt, findet sich der Kohlenstoff in den verschiedenen fossilen Kohlensorten, von welchen der Anthracit die reinste Art ist, indem derselbe fast nur aus Kohlenstoff besteht. Außerdem macht der Kohlenstoff den wesentlichsten Bestandtheil aller Pflanzen- und Thierstoffe aus. Mit Sauerstoff verbunden kommt der Kohlenstoff in der Natur als Kohlensäure vor, die im freien Zustand ein Gemengtheil der Atmosphäre bildet und an Basen, namentlich an Kalkerde gebunden, einen Bestandtheil der bedeutendsten Gebirge ausmacht.

Künstlich stellt man möglichst reinen Kohlenstoff durch Glühen von Lampenruß oder Kienruß in verschlossenen Gefäßen dar. Auch ist die sog. Gaskohle, welche sich an den stark erhitzten Wänden und in den Röhren der Leuchtgasbereitungsapparate, durch Zerlegung des Kohlenwasserstoffgases in der Glühhitze, ausscheidet, sehr fester und ziemlich reiner Kohlenstoff. Weniger rein ist die gewöhnliche Holzkohle, welche man durch Verkohlung (trockene Destillation bei Abschluß der Luft) erhält: sie ist mit allen den erdigen Bestandtheilen beladen, welche beim vollkommenen Verbrennen des Holzes als Asche zurückbleiben. Noch reicher an Aschenbestandtheilen sind die Coaks, welche durch Verkohlung von Steinkohlen erhalten werden. Diese sind nach Art und Zusammensetzung der Steinkohlen sehr verschieden. Diejenigen Steinkohlen, welche eine im Verhältniß zu ihrem Sauerstoffgehalt überwiegende Menge Wasserstoff besitzen, erleiden vor ihrer Verkohlung eine Erweichung, wodurch sie zusammenbacken und blasige, fest zusammenhängende Coaks, Backcoaks, als Rückstand bei der Destillation liefern, weßhalb sie Backkohlen genannt werden; sie verbrennen mit großer leuchtender Flamme und sind besonders zur Darstellung des Leuchtgases geeignet. Bei andern Steinkohlen, welche kohlenstoffreicher sind, oder deren Sauerstoff vollständiger hinreicht, den Wasserstoff derselben zu Wasser zu binden, erfahren bei der Verkohlung keine derartige Schmelzung, sondern sintern höchstens nur zusammen, oder hinterlassen ganz unverbundene, sandartige Coaks, wonach man dann noch Sinterkohlen, Sintercoaks und Sandkohlen, Sandcoaks unterscheidet.

Der Kohlenstoff hat je nach seiner Abstammung ein sehr verschiedenes specifisches Gewicht. Die Holzkohle schwimmt nur in Folge ihrer porösen Beschaffenheit und eingeschlossener Luft auf dem Wasser. Die künstliche Kohle ist bald ein schwarzes mattes Pulver, bald dunkelblaugrau und metallglänzend, bei Abschluß der Luft ist sie vollständig feuerbeständig, geruch- und geschmacklos, verhält sich bei der gewöhnlichen Temperatur gegen die meisten Körper ganz indifferent, besitzt dagegen, in höherer Temperatur, zu vielen große Verwandtschaft; so verbindet sie sich beim Schmelzen der Metalle mit denselben zu Kohlenmetallen, namentlich übertrifft sie in der Glühhitze die meisten Körper

in ihrer Affinität zum Sauerstoff, so daß bei unsern Hüttenprozessen die Kohle durch ihre Verbrennung nicht allein die nöthige Schmelzhitze entwickelt, sondern dabei zugleich auch das wirksamste Reductionsmittel abgibt.

Je nach Ursprung und Beschaffenheit haben die Kohlen noch besondere Eigenschaften, welche einigen Arten derselben, außer zum Heizen, noch andere wichtige Anwendungen in der Industrie gestatten. Die wichtigste Anwendung dieser Art beruht auf der Kraft, mit welcher Kohle aus den durch organische Substanzen gefärbten Flüssigkeiten den Farbstoff anzieht, so daß sie diese, meistens ohne weitere chemische Aenderung, entfärbt. Die Holzkohle wirkt in diesem Sinn nicht so kräftig als die sog. thierische Kohle oder das Beinschwarz, welche durch Verkohlung von thierischen Substanzen, als Fleisch, Horn, Blut und Knochen in verschlossenen eisernen Gefäßen, gewonnen wird. Sollen saure Flüssigkeiten entfärbt werden, so muß die thierische Kohle, namentlich die Knochenkohle, zuvor durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure von dem phosphorsauren Kalke gereinigt sein; da die Kohle bei ihrer Anwendung zum Entfärben sich nicht chemisch mit dem Farbstoff verbindet, sondern denselben nur auf ihrer Oberfläche niederschlägt, so verliert sie beim Gebrauch sehr bald ihre entfärbende Eigenschaft, die ihr aber durch sog. Wiederbelebung, welche in einem Auswaschen mit heißem Dampf oder Wasser und nachherigem Glühen besteht, ziemlich vollständig wieder gegeben werden kann. Die größte entfärbende Eigenschaft besitzt die mit Potasche geglühte Thierkohle, welche bei der Fabrikation des Blutlaugensalzes als Nebenprodukt gewonnen wird.

Die Wirkung der Thierkohle ist auf manche Flüssigkeiten auch chemischer Natur; so scheidet sie aus manchen Metallsalzen einen Theil der Salze ab, oder reducirt aus denselben sogar einen Theil des Metalls, z. B. Jod aus dem Jodkalium.

Während die Thierkohle besonders entfärbend wirkt, äußert die poröse Holzkohle, namentlich im frisch ausgeglühtem Zustand, eine auffallende Anziehung gegen viele gasförmige und dampfförmige Substanzen. 1 Vol. Holzkohle absorbirt ungefähr 19 Vol. Sauerstoff, 40 Vol. Kohlensäure und an 100 Vol. Ammoniakgas (da die beiden letztern Substanzen bei der Ernährung der Pflanzen besonders thätig sind, so erklärt sich hieraus der vortheilhafte Einfluß auf das Wachsthum der Pflanzen beim Düngen mit Holzkohlen). Außerdem absorbirt die Holzkohle viele in Wasser gelöste, oder in der Luft vertheilte riechende und miasmatische Stoffe, worauf ihre Anwendung zum Reinigen der Luft in Krankensälen und zum Trinkbarmachen des auf Seereisen faul gewordenen Wassers, so wie auch das Conserviren von verschiedenen Nahrungsmitteln, durch Einlegen in Kohlenpulver, beruht.

Lavoisier gebührt das Verdienst, den Kohlenstoff gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts zuerst als einen einfachen Körper, als chemisches Element hingestellt zu haben.

Kohlenstoff und Sauerstoff.

Der Kohlenstoff geht mit dem Sauerstoff zahlreiche Verbindungen ein, doch entstehen nur zwei davon (Kohlensäure und Kohlenoxyd) durch direkte Vereinigung beider Elemente, während die andern nur indirekt, meist durch Zersetzung organischer Körper, gebildet werden. Letztere betrachtet man deßhalb auch am zweckmäßigsten in der organischen Chemie.

Kohlensäure, fixe Luft. $CO_2 = 22$ oder 275, in 100 Th. 27,27 C und 72,73 O. Kommt in der Natur außerordentlich verbreitet vor. In vielen Gegenden, besonders in der Nähe von vulkanischen Gebirgsmassen, strömt sie oft in ungeheurer Menge als Gas aus der Erde (Hundsgrotte bei Neapel, Dunsthöhle bei Pyrmont, Brohltal in der Eifel). Nicht selten ist sie ein Begleiter vieler Mineralquellen, besonders der s. g. Säuerlinge (Selters, Pyrmont, Wildungen, Carlsbad u. s. w.), eben so vieler salinischen Wässer oder Soolquellen. Die Soolquellen zu Nauheim fördern allein täglich über $^1/_2$ Millionen Cubikfuß freie Kohlensäure zu Tage. Außerdem findet sie sich zuweilen in tiefen Kellern, Brunnen, Bergwerken, besonders in den Stein- und Braunkohlengruben, in welchen sie die für die Bergleute so gefährlichen, bösen, stillen oder stickenden Wetter ausmacht. Da Kohlensäure sich bei der Verwesung und Verbrennung, sowie bei der Gährung und Fäulniß aller organischen Körper bildet, und ein Respirationsprodukt der Menschen und Thiere ist, so macht sie einen nie fehlenden und ganz constanten Gemengtheil der Atmosphäre aus (vergl. S. 130).

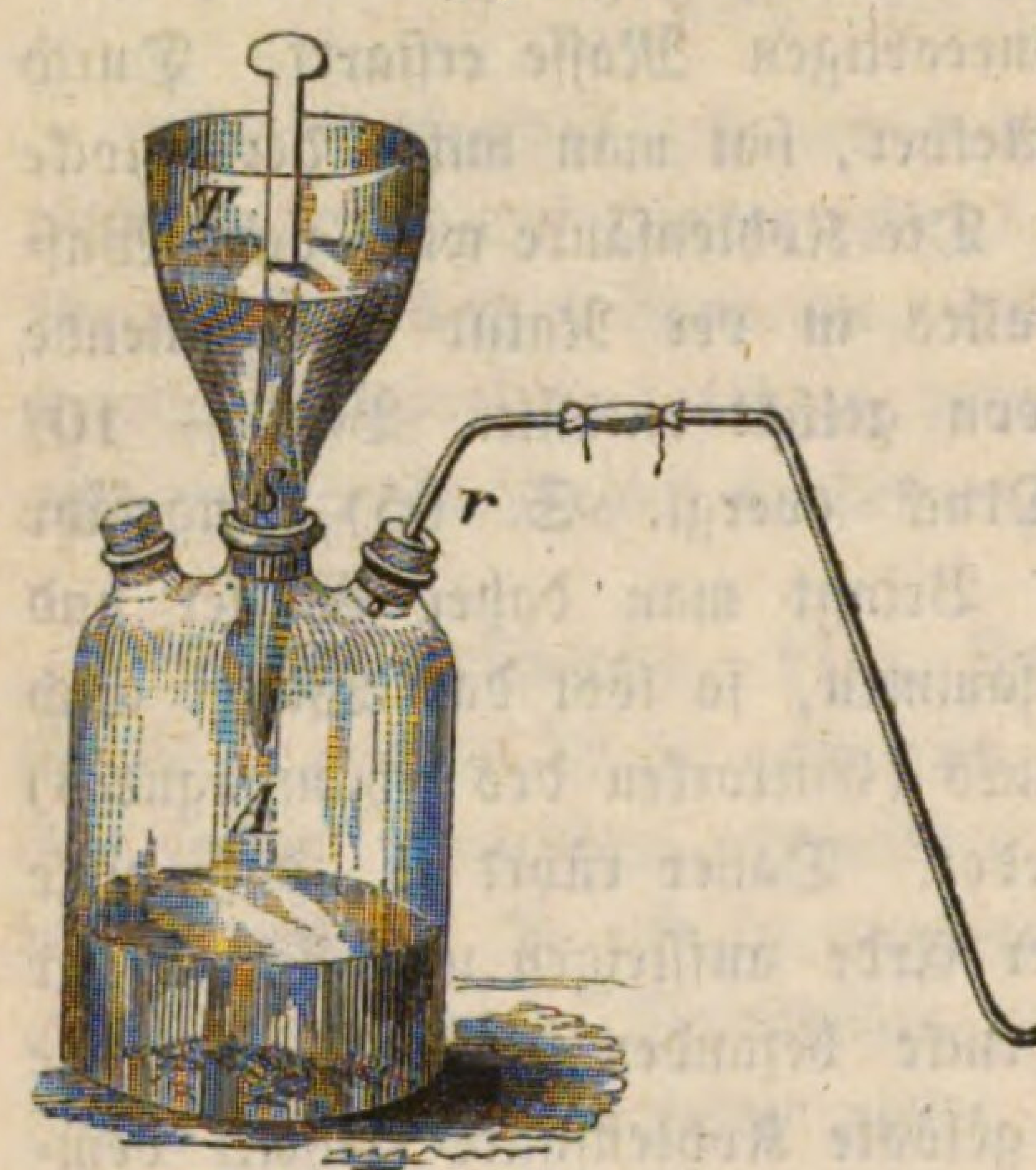
Die Kohlensäure ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem, schwach säuerlichem Geruch und Geschmack. Sie ist halb mal schwerer, als die Luft, denn sie hat bei 0° und bei mittlerem Barometerstand ein spec. Gew. von 1,529; das Liter Kohlensäure wiegt daher 1,978 Gramm. Entwickeln sich größere Mengen Kohlensäure in geschlossenen Räumen, so sammelt sie sich daher zunächst auf dem Boden an, und ist meist ziemlich scharf von der Luft getrennt, was man am deutlichsten in großen und tiefen Gährbottichen wahrnehmen kann. Daher rührt es auch, daß in Brunnen, Schachten u. s. w. die Kohlensäure stets dicht auf dem Wasser oder doch erst in der Tiefe angetroffen wird, so daß sich, wie in der berühmten Hundsgrotte bei Neapel, Menschen ohne Gefahr verweilen können, während Hunde, welche einige Fuß tiefer die an dem Boden angesammelte Kohlensäure einathmen, ersticken. Bei 0° kann die Kohlensäure durch einen Druck von 36 Atmosphären zu einer farblosen, leichtbeweglichen Flüssigkeit von 0,98 spec. G. verdichtet werden. Kühlt man die gasförmige Kohlensäure bei der Verdichtung bis zu 30° ab, so wird sie schon bei einem Druck von 18 bis 20 Atmosphären liquid. Die flüssige Kohlensäure ist ausgezeichnet durch ihr großes Ausdehnungsvermögen; bei 70° erstarrt sie zu einer glasigen Masse. Läßt man die comprimirte Kohlensäure durch eine feine Oeffnung in ein weiteres, aber nicht luftdicht schließendes Gefäß ausströ-

men, so kühlt sie sich theils durch die plötzliche Ausdehnung, theils durch Verdampfung so stark ab, daß sie zu einer schneeartigen Masse erstarrt. Durch ein Gemenge solcher festen Kohlensäure mit Aether, hat man unter der Glocke der Luftpumpe eine Kälte von —110° erzeugt. Die Kohlensäure wird vom Wasser ziemlich stark absorbirt, weßhalb auch alles in der Natur vorkommende Wasser größere oder geringere Mengen davon gelöst enthält. Bei + 10° löst das Wasser, unabhängig von dem Druck (vergl. S. 65), ungefähr ein gleiches Volum kohlensaures Gas auf. Bringt man daher Wasser und Kohlensäure unter einem erhöhten Druck zusammen, so löst das Wasser auch mehr davon auf. Beim Aufheben dieses Drucks (Entkorken des Champagners) entweicht aber allmälig dieser Ueberschuß wieder. Daher rührt es, daß viele Mineralquellen, welche aus dem Innern der Erde aufsteigen und sich in der Tiefe unter einem großen hydrostatischen Drucke befanden, mit Kohlensäure übersättigt zu Tage treten. Die im Wasser gelöste Kohlensäure ertheilt demselben den bekannten, angenehm säuerlichen, prickelnden Geschmack und die Eigenschaft, das blaue Lakmuspapier vorübergehend roth zu färben. Brennende Körper verlöschen augenblicklich, in Kohlensäure getaucht, indem dieselbe weder die Verbrennung unterhalten kann, noch selbst verbrennlich ist. Wegen der specifischen Schwere der Kohlensäure kann man einen Cylinder mit Kohlensäure ziemlich lange geöffnet an der Luft stehen lassen, ohne daß die Kohlensäure entweicht. Neigt man einen solchen Cylinder langsam, so fließt die Kohlensäure in der umgebenden Luft wie eine schwere Flüssigkeit aus, was man dadurch am besten wahrnehmbar machen kann, daß man den herabsinkenden Gasstrom über eine brennende Kerze gießt, die hierdurch verlischt.

Die auf den oben angegebenen Wegen sich bildende Kohlensäure ist aber nie rein, sondern mit andern gasförmigen Produkten gemengt. Rein stellt man sie stets durch Zersetzung eines kohlensauren Salzes mit einer unorganischen Säure dar, am besten eignet sich hierzu der weiße Marmor, welcher aus fast reiner kohlensaurer Kalkerde besteht.

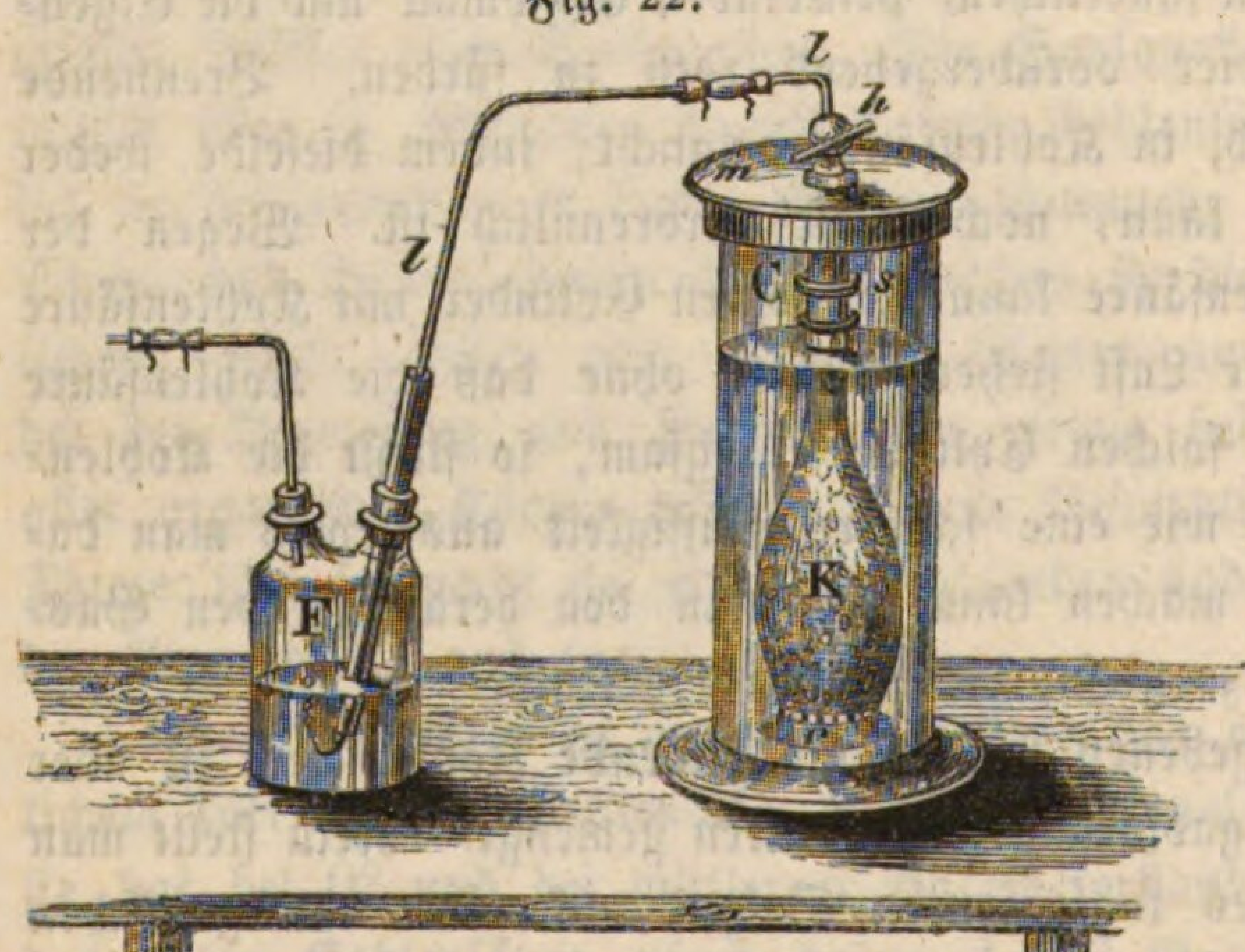
Man kann diese Zersetzung in jeder Flasche, welche eine Gasentbindungsröhre und eine Eingußröhre für die Säure hat, leicht ausführen, da man aber häufig größere Mengen Kohlensäure in den Laboratorien zu entwickeln hat, oder doch häufig kohlensaures Gas braucht, so bedient man sich hierzu zweckmäßig folgender Apparate. In Fig. 21 ist eine gewöhnliche Woulf'sche Flasche, in deren eine Oeffnung die Gasleitungsröhre r, in die andere der weite Glastrichter T luftdicht eingeschliffen ist, dessen Oeffnung durch einen ebenfalls eingeschliffenen Glasstab s verschlossen werden kann. In A bringt man einige Stücke Marmor und etwas Wasser, in den Trichter T verdünnte Chlorwasserstoffsäure. Oeffnet man nun den Trichter, indem man s mehr oder weniger in der Oeffnung des Trichters lüftet, so fließt etwas Säure in A und es beginnt sofort an der Oberfläche der Marmorstücke eine lebhafte Gasentwickelung, indem, in Wasser sehr leicht lösliches Chlorcalium, und Kohlensäure gebildet werden, welche letztere durch r entweicht. Ein anderer Apparat, welcher stets mit luftfreier

Fig. 21.



Kohlensäure gefüllt ist, und in welchem man die Stärke der Gasentwickelung vollständig in der Gewalt hat, ist nach Art der Wasserstoffzündmaschinen construirt und in Fig. 22 dargestellt. C ist ein Glascylinder, welcher bis zu $^3/_4$ seiner Höhe mit verdünnter Salzsäure angefüllt ist: in diesen taucht der Kolben K ein, der sich von einem gewöhnlichen Glaskolben nur durch den Rand r unterscheidet, welcher ein konisches Fußgestell für den Kolben zu bilden scheint, doch steht er nicht damit auf dem Boden des Cylinders auf, sondern ist noch einige Linien davon entfernt und hängt an der Metallfassung m, welche

Fig. 22.



den Deckel des Cylinders bildet, und von der der Kolben bei s abgeschraubt werden kann; die Röhren l stehen mit dem Innern des Kolbens in Verbindung, welche durch den Hahn h abgeschlossen werden kann. K füllt man bis zum Hals mit Stücken von reinem Marmor an, schraubt ihn bei s luftdicht ein und hängt ihn in die Säure. Sobald man den Hahn h öffnet, dringt die Säure durch einige kleine Oeffnungen, welche zu diesem Zweck in den untern Theil des Kolbens gebohrt sind, ein: es entwickelt sich Kohlensäure, die zwischen den Stücken des Marmors aufsteigt und durch l entweicht. Schließt man den Hahn, so drückt die im Kolben sich noch entwickelnde Kohlensäure die zwischen dem Marmor befindliche Salzsäure durch die kleinen Oeffnungen rasch in den Cylinder zurück. Der Rand r verhindert, daß die Säure fortwährend auf die unmittelbar auf dem Boden des Kolbens liegenden Stücke Marmor wirkt, sondern füllt sich durch eine geringe Nachwirkung der Säure ebenfalls mit Kohlensäure an, so daß der ganze Apparat stets mit Gas erfüllt ist.

Soll die Kohlensäure vollständig rein sein, so ist es nothwendig, sie nochmals durch reines Wasser zu leiten, wodurch die mechanisch mit übergerissene Salzsäure zurückgehalten wird. Um sie zu trocknen, leitet man sie am besten durch concentrirte Schwefelsäure, welche mit großer Kraft die in der Kohlensäure aufgelöste Feuchtigkeit zurückhält. Zum Waschen wie zum Trocknen wendet man die in (Fig. 22) abgebildete Flasche F an. Behufs technischer Zwecke,

wie z. B. zur Darstellung künstlicher Sauerwasser, moussirender Weine u. dgl., entwickelt man die Kohlensäure meist durch Zersetzung von kohlensaurer Kalkerde mittelst Schwefelsäure $CaO . CO_2 + SO_3 = CaO . SO_3 + CO_2$ in großen Bleigefäßen, welche mit einer Rührvorrichtung versehen sind, um das Gemenge von Zeit zu Zeit durcheinander arbeiten zu können, indem sonst die sich bildende, unlösliche, schwefelsaure Kalkerde (Gyps) den Marmor einhüllt und die weitere Einwirkung der Schwefelsäure hindert.

Ungeachtet die Kohlensäure eine sehr schwache Säure ist und aus ihren Verbindungen mit Basen durch die meisten Säuren ausgetrieben wird, so bildet sie doch zahlreiche und weit verbreitete Salze, die, bis auf die der Alkalien, im reinen Wasser unlöslich sind, nicht aber in kohlensäurehaltigem Wasser. Die freie Kohlensäure aller Tagewässer ist daher vorzugsweise der Träger für die ungeheuren Massen Erdsalze, welche durch alle Quellen und Flüsse dem Erdinnern entzogen und dem Meer fortwährend zugeführt werden. Aber nicht allein auf die kohlensauren Erdsalze wirkt die freie Kohlensäure ein, sondern sie ist auch das wirksamste Agens bei der Verwitterung der Gebirgsmassen; allein durch ihr Vorhandensein in dem Wasser erklären sich viele Veränderungen und Pseudomorphosen im Mineralreich, deren Studium uns die wichtigsten und zuverläßigsten geologischen Aufschlüsse über die Bildung unserer Erdrinde liefern.

Viele kohlensaure Salze, die der Alkalien und das der Baryterde ausgenommen, verlieren in der Glühhitze ihre Kohlensäure und einige derselben brennen sich hierbei, wie der Kalk, kaustisch. Mit Säure übergossen, brausen sie, durch die rasche Entwickelung der Kohlensäure, ohne Ausnahme stark auf. Das hierbei entweichende Gas trübt Kalk- oder Barytwasser, indem sich damit unlöslicher kohlensaurer Kalk oder Baryt bildet; noch leichter wird die freie Kohlensäure durch die kaustische Lösung der Alkalien und des Ammoniaks absorbirt.

Wie wir aus dem Vorhergehenden ersehen, sind die Quellen für die Bildung von Kohlensäure so überaus mannigfach und zahlreich in der Natur, daß es überraschen muß, durch dieselben keine Aenderung in der Atmosphäre herbeigeführt zu sehen, indem doch jedes Pfund Kohlenstoff, welches verbrennt oder verwest, nahezu drei Pfund Sauerstoff der Luft entzieht, um ihn ohne Raumveränderung in Kohlensäure umzuwandeln; in demselben Sinne wirkt jeder Athemzug der Menschen und Thiere. Es muß also eine entgegengesetzte Wirkung in der Natur geben, welche diese fortwährende Entziehung von Sauerstoff und Anhäufung von Kohlensäure, in der Atmosphäre, wieder ausgleicht. Diese finden wir allein in dem Vegetationsprozeß der Pflanzen. Der Boden dient den Pflanzen mehr zur ersten Entwickelung und zur Befestigung, als zur Ernährung, nur die zur Existenz der Pflanzen nöthigen unorganischen Bodenbestandtheile werden denselben in gelöster Form aus dem Boden durch die Wurzeln zugeführt, während die Hauptmasse ihrer Substanz, namentlich ihr Kohlenstoff, aus der Atmosphäre stammt. Der Vegetationsprozeß zerlegt unter der Einwirkung des Sonnenlichts die Kohlensäure der Luft in Kohlenstoff,

welcher in mannigfacher Verbindung mit Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff von den Pflanzen assimilirt wird, während der Sauerstoff frei in die Luft zurücktritt. Haben wir bezüglich des Kohlenstoffs die Blätter als die wesentlichsten Organe der Ernährung zu betrachten, so werden die übrigen Bestandtheile der Pflanzen, der Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, denselben zum Theil auch durch die Wurzeln zugeführt, ursprünglich aber stammen sie gleich dem Kohlenstoff aus der Atmosphäre, und zwar Sauerstoff und Wasserstoff aus dem Wasser, und der Stickstoff aus dem geringen Ammoniakgehalt der Luft, welcher letztere zum Theil durch den Regen dem Boden zugeführt wird. (Wie der Stickstoff überhaupt nur schwierig direkte Verbindungen eingeht, so dient der freie Stickstoff der Luft auch wahrscheinlich nicht als solcher zur Ernährung der Pflanzen.)

Die Kohlensäure war schon im Alterthum bekannt. Paracelsus und van Helmont unterschieden sie zuerst von der Luft. Priestley erkannte sie als constanten Gemengtheil der Atmosphäre, aber Lavoisier ermittelte erst 1776 ihre Zusammensetzung.

Kohlenoxyd CO = 14 oder 175, in 100 Th. 42,86 C und 57.14 O. Kommt Kohlensäure mit glühenden Kohlen in Berührung, so nimmt die Kohlensäure noch einmal so viel Kohlenstoff auf, als sie enthielt, und verwandelt sich in Kohlenoxydgas. $CO_2 + C = 2CO$. Die Bildung dieser niedern Oxydationsstufe des Kohlenstoffs findet daher meistens gleichzeitig mit der der Kohlensäure beim Verbrennen von größeren Massen Kohlen, oder kohlenstoffhaltiger Körper statt, indem die an der Oberfläche des Feuers sich bildende Kohlensäure beim Durchstreichen über die glühenden Kohlen zu Kohlenoxydgas reduzirt wird. Man stellt dieses Gas einfach so dar, daß man Holzkohlenstückchen in einer Glas-, Porzellan- oder eisernen Röhre bis zum starken Glühen erhitzt, und einen langsamen Strom Kohlensäure darüber leitet. Das entweichende Gas enthält meist noch etwas unzersetzte Kohlensäure, weßhalb man es vor dem Auffangen durch Kalkmilch leitet, welche alle Kohlensäure zurückhält. Ebenso kann man das Kohlenoxyd durch Glühen eines Gemenges von kohlensaurem Kalk und Kohlenpulver, oder eines Gemenges von Eisenoxyd und Kohle erhalten; im ersteren Falle läßt der Kalk in der Glühhitze die Kohlensäure fahren, die sich in Berührung mit der Kohle in Kohlenoxyd umwandelt, im andern Fall wird das Eisen des Eisenoxyds reducirt, während der Sauerstoff desselben einen Theil der Kohle zu Kohlensäure verbrennt, die durch die überschüssige Kohle ebenfalls weiter umgewandelt wird. Sehr rein erhält man diese Verbindung durch Erhitzen von Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz) mit concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte, wobei in Folge einer complicirten Zersetzung, außer Kohlenoxydgas, schwefelsaures Kali, schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Ammoniak gebildet werden, welche in der Retorte zurückbleiben, während das Kohlenoxydgas entweicht. Gewöhnlich stellt man es durch Zersetzung der Oxalsäure (Kleesäure) mittelst concentrirter Schwefelsäure dar. Die krystallisirte

Oxalsäure besteht aus $C_2O_3 + 3\,HO$, durch Erhitzen kann ihr nur $\frac{2}{3}$ ihres Wassergehalts entzogen werden, erwärmt man sie aber mit concentrirter Schwefelsäure, so löst sich die Oxalsäure darin auf, die Schwefelsäure entreißt ihr auch das dritte Aequivalent Wasser, und die Oxalsäure zerfällt, da sie wasserfrei nicht bestehen kann, unter Gasentwickelung geradezu in Kohlensäure und Kohlenoxyd. $C_2O_3 = CO_2 + CO$. Das entweichende Gasgemenge leitet man durch Kalkmilch oder noch besser durch dünne Kalilauge, welche die Kohlensäure absorbiren, während das Kohlenoxydgas rein über Wasser aufgefangen werden kann.

Das Kohlenoxydgas ist ein farb- und geruchloses, permanentes Gas von 0,97 spec. G., das vom Wasser nur sehr wenig verschluckt wird. Es ist entzündlich und verbrennt mit blaßblauer Flamme zu Kohlensäure. Die blauen Flämmchen, welche sich auf der Oberfläche jedes glühenden Kohlenbeckens zeigen, rühren von der Bildung dieses Gases her; ebenso macht es den hauptsächlichsten Bestandtheil der brennbaren Gase aus, welche als s. g. Gichtflammen auf Hüttenwerken aus den Schmelz- und Hochöfen emporschlagen. — Eingeathmet wirkt es nicht allein, wie die Kohlensäure, erstickend, sondern es ist geradezu giftig, denn schon in geringer Menge reiner Luft beigemengt, macht es dieselbe höchst nachtheilig für die Gesundheit, in größerer Menge wirkt es tödtlich. Das häufige Ersticken von Personen in geschlossenen Räumen, in welchen Kohlen brennen, oder durch Unvorsichtigkeit die Ofenröhren vor dem vollständigen Abbrennen des Feuers geschlossen werden, wird allein der Bildung dieses Gases zugeschrieben.

Das Kohlenoxydgas kann leicht durch Verbrennen mit Sauerstoff im Eudiometer analysirt werden. Dieser Versuch hat gezeigt, daß beim Verbrennen des Kohlenoxydgases zu Kohlensäure, ebenso wenig eine Raumvergrößerung statt findet, als bei der Verbrennung von Kohle mit Sauerstoff zu Kohlensäure.

Das Kohlenoxydgas wurde von Priestley entdeckt, aber erst von Cruikshank 1801 seiner Zusammensetzung nach erkannt.

Chlorkohlenoxydgas (Phosgengas), CO.Cl. Eine von Davy entdeckte interessante Verbindung geht das Kohlenoxydgas mit Chlor ein, wenn man beide Gase zu gleichen Raumtheilen gemengt dem Sonnenlicht aussetzt. Es ist ein farbloses Gas von erstickendem Geruch und hohem spec. Gew. von 3,45. Alkohol löst davon 12 Vol. ohne Zersetzung auf, mit Wasser in Berührung gebracht, zerfällt es in Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure $CO.Cl + HO = CO_2 + HCl$.

Kohlenstoff und Wasserstoff.

Vereinigen sich diese beiden Elemente auch nicht direkt mit einander, so treten sie auf indirektem Wege desto häufiger zusammen und bilden, wie es scheint, eine fast unbegrenzte Anzahl der verschiedenartigsten Verbindungen mit einander, die zuweilen bei gleicher prozentischer Zusammensetzung die auffallendsten Unterschiede darbieten. Sie kommen in allen 3 Aggregatformen vor

und sind ohne Unterschied organischen Ursprungs. In der unorganischen Chemie werden nur die beiden nachfolgenden gasförmigen Kohlenwasserstoffe betrachtet.

Leichter Kohlenwasserstoff (Sumpfgas), $C_2H_4 = 16$ oder 200, in 100 Theilen 75,0 C und 25,0 H. Wie der Name dieser Verbindung schon andeutet, kommt es in der Natur fertig gebildet vor, indem es sich bei der Verwesung organischer Körper, besonders in Sümpfen und Morästen, bildet; auch tritt es nicht selten in den Stein- und Braunkohlengruben auf, in welchen es den Hauptbestandtheil der für die Bergleute und für die Gruben gefährlichen s. g. schlagenden Wetter oder feurigen Schwaden ausmacht.

Das in der Natur vorkommende Gas ist nie rein, sondern stets mit Stickgas und Kohlensäure gemengt. An den Orten, wo es sich in reichlichem Maaße entwickelt, fängt man es am besten in großen umgestürzten Flaschen auf, welche reines Wasser enthalten und in deren Oeffnung man einen weiten Trichter steckt, welcher die zerstreut aufsteigenden Gasblasen der engen Mündung der Flasche zuführt. Auch auf künstlichem Wege ist es schwer, das Gas ganz rein zu erhalten. Neben schwerem Kohlenwasserstoffgas bildet es sich bei der trockenen Destillation organischer Körper, besonders bei hoher Temperatur; ebenso entsteht es unter Abscheidung von Kohle, beim Durchleiten von Leuchtgas durch stark erhitzte Röhren. Rein erhält man es nur durch Destillation eines Gemenges von essigsaurem Natron mit Kali- oder Kalkhydrat, oder einem Gemenge beider in einer kleinen Glasretorte. Die Essigsäure $= C_4H_3O_3$ wird hierbei durch die Einwirkung der starken Basen unter Aufnahme von 1 Aeq. Wasser in Kohlensäure und Sumpfgas zersetzt, wobei jene von den Basen gebunden wird, dieses als reines Gas entweicht ($NaO . C_4H_3O_3 + KO . HO = NaO . CO_2 + KO . CO_2 + 2 CH_2$).

Es ist ein farb- und geruchloses Gas von geringem spec. Gew. = 0,56, und verbrennt mit wenig leuchtender, bläulicher Flamme zu Kohlensäure und Wasser. Mit Luft oder Sauerstoffgas gemischt, ist es sehr heftig explodirend, so daß seine Entzündung in Bergwerken nicht selten die Verstürzung ganzer Gruben zur Folge hat. Mit Chlorgas gemischt, läßt es sich ebenfalls entzünden, indem sich unter Abscheidung von Kohle Chlorwasserstoffsäure bildet.

Es kann ganz so wie das Kohlenoxydgas durch Verbrennen mit Sauerstoff im Eudiometer analysirt werden.

Schweres Kohlenwasserstoffgas (ölbildendes Gas, Elayl), $C_4H_4 = 28$ oder 350, in 100 Th. 85,71C und 14,29 H. Auch diese Verbindung findet sich zuweilen in geringer Menge in den Kohlengruben, bildet sich aber hauptsächlich bei der trockenen Destillation organischer Körper, besonders des Holzes, der Harze, der Fette und der Steinkohlen, so daß sie den wesentlichsten Bestandtheil des Leuchtgases ausmacht. Rein erhält man es durch Destillation von Alkohol mit 6 Th. concentrirter Schwefelsäure in einer geräumigen Glasretorte. Den Alkohol $= C_4H_6O_2$ kann man sich zusammengesetzt denken, aus Wasser und ölbildendem Gase ($C_4H_6O_2 = C_4H_4 + 2 HO$). Die

Schwefelsäure entzieht, durch ihre große Verwandtschaft zum Wasser während der Destillation, dem Alkohol 2 Aeq. Wasser, und der Kohlenwasserstoff entweicht unter starkem Aufbrausen. Durch eine weitere Einwirkung der Schwefelsäure auf einen Theil des Alkohols bilden sich indeß unter starkem Bräunen der Masse schweflige Säure, Kohlensäure, Aether und s. g. schweres Weinöl. Da ferner ein Theil des Alkohols unzersetzt mit überdestillirt und dem ölbildenden Gase Kohlensäure und schweflige Säure beigemischt sind, so ist es nöthig, das entweichende Gas vor dem Auffangen noch durch eine Flasche, welche Kalkmilch oder ganz verdünnte Kalilauge enthält, zu leiten. Das ölbildende Gas ist farblos, von unangenehmem Geruch und 0,978 spec. Gew., sehr leicht entzündlich, verbrennt mit schön leuchtender Flamme, und, mit Sauerstoff oder Luft gemengt und angezündet, mit sehr heftiger Explosion, doch kann es wie das vorige Gas auf diese Weise in dem Eudiometer ohne Gefahr analysirt werden. Vom Wasser wird es nur sehr wenig absorbirt; es ist nicht respirabel, sondern soll ebenso wie das Sumpfgas giftig wirken; auch verhält es sich diesem ähnlich, wenn es, mit Chlorgas gemischt, angezündet wird, nur ist die Menge der sich ausscheidenden Kohle hier viel beträchtlicher, als dort. Läßt man es längere Zeit mit Chlorgas gemengt, so vereinigt es sich auch in der Kälte mit demselben zu einer flüchtigen, ölartigen Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Diese Verbindung war die Veranlassung zur Benennung: ölbildendes Gas. In neuerer Zeit ist es gelungen, dieses Kohlenwasserstoffgas durch sehr starke Abkühlung, in einem Bade von fester Kohlensäure und Aether unter der Luftpumpe, zu einer wasserhellen Flüssigkeit zu verdichten.

Die beiden Kohlenwasserstoffe waren zwar seit Alters her bekannt, wurden jedoch erst gegen Ende des vorigen Jahrhunderts von Priestley und mehreren holländischen Chemikern näher untersucht.

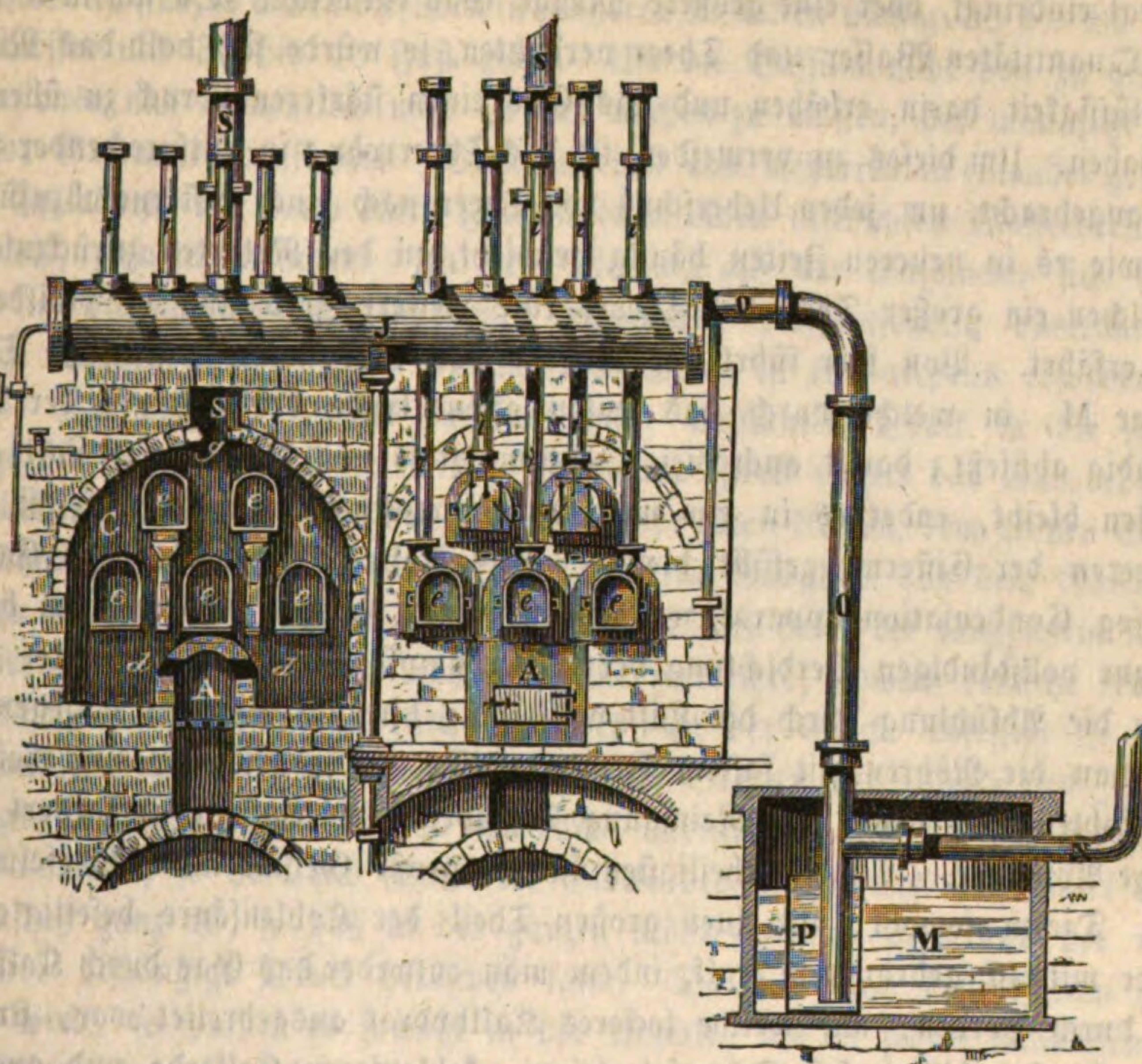
Leuchtgas. Erst zu Anfang dieses Jahrhunderts hat man versucht, die brennbaren Gase, welche sich bei der trockenen Destillation organischer Körper, namentlich der Steinkohlen, entwickeln, als Beleuchtungsmittel zu benutzen. Die großen Vorzüge, welche diese Beleuchtungsart darbot, veranlaßten, daß sich diese von England aus rasch überall Eingang verschaffte, und in unglaublich kurzer Zeit in dem Maaße Verbreitung und Aufschwung gewann, wie sich bis dahin noch kein ähnlicher Industriezweig zu erfreuen hatte. Gegenwärtig wendet man das Leuchtgas nicht allein zum Beleuchten an, sondern man hat angefangen, es auch zum Heizen zu benützen. In den Werkstätten der Metallarbeiter verwendet man die Gasflamme zum Löthen, in den Laboratorien ersetzt es die Weingeistlampe, in den Küchen der großen Städte beginnt es das Holz und die Kohlen zu verdrängen, und in England stellt man im Großen den Cementstahl damit dar. Es bietet daher die Gasfabrikation hinreichendes Interesse dar, um hier die Zusammensetzung und Gewinnung der gewöhnlichen Leuchtgase kurz zu betrachten.

Den wesentlichsten Bestandtheil aller Leuchtgase bildet das oben abgehandelte

ölbildende Gas, doch ist es je nach dem angewandten Material und der Art der Darstellung oft mit so vielen andern theils brennbaren, theils unbrennbaren Gasen gemischt, daß es der absoluten Menge nach nur einen kleinen Theil des Gasgemisches ausmacht. Am allgemeinsten wendet man zur Darstellung von Leuchtgas die Steinkohlen an, welche aber außer den in den organischen Körpern vergesellschafteten Elementen: Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff stets noch eine große Menge Wasser, Stickstoff- und Schwefelverbindungen enthalten, welche letzteren besonders zur Verunreinigung des aus Steinkohlen erzeugten Leuchtgases beitragen. Außer dem Gasgemenge liefern die Steinkohlen noch flüssige Destillationsprodukte, die theils aus Wasser, theils aus flüchtigen Kohlenwasserstoffen, welche in ihrem rohen Zustand den Theer ausmachen, bestehen. Diese flüssigen Kohlenwasserstoffe sind zum Theil so flüchtig, daß ihr Dampf nur schwierig von den Gasen, welche ganz damit geschwängert sind, zu trennen ist; sie sind sehr kohlenstoffreich und tragen daher sehr zur Leuchtkraft des Gases bei. Außerdem bleibt in den Destillationsgefäßen die Hälfte bis zwei Drittel der angewandten Steinkohlen als Coaks zurück. Ein interessantes Bild von der Zusammensetzung der Destillationsprodukte der Steinkohlen geben die von Bunsen und Playfair gewonnenen Resultate. Sie erhielten durch Destillation von 100 Th. Steinkohle (von Gasforth): Coaks 68,98, Theer 12,23, Wasser 7,57, Sumpfgas 7,02, Kohlenoxyd 1,13, Kohlensäure 1,07, ölbildendes Gas 0,75, Schwefelwasserstoff 0,55, Wasserstoff 0,50, Ammoniak 0,21, Stickstoff 0,03. Diese Zahlen lehren, daß unter den gasförmigen Destillationsprodukten der leichte Kohlenwasserstoff, das Kohlenoxydgas und die Kohlensäure bei weitem die überwiegenden Gemengtheile sind und der Gehalt an Schwefelwasserstoff den an ölbildendem Gas fast erreichen kann. Solche Resultate weichen oft beträchtlich unter einander ab, und sind bei Anwendung verschiedener Steinkohlen stets verschieden; auch ist die Temperatur, welche während der Destillation stattfindet, auf die Zusammensetzung der Destillationsprodukte von großem Einfluß. Bei niederer Temperatur bilden sich größere Mengen von Theer und ölbildendem Gas, während bei höherer Temperatur, durch die Zersetzbarkeit des ölbildenden Gases in der Glühhitze, mehr die Bildung von leichtem Kohlenwasserstoff und Wasserstoff unterstützt wird. Kirschrothglühhitze ist daher die günstigste Temperatur für die Darstellung des Leuchtgases.

Um Kohlengas fabrikmäßig darzustellen, bedient man sich guter, möglichst lufttrockener Backkohlen, die man in großen gußeisernen, in neuerer Zeit auch in thönernen Retorten, sog. Gasretorten, in Oefen abdestillirt. Fig. 23. stellt die vordere Seite, in Ansicht und Durchschnitt, eines solchen Kohlengasofens dar. Von dem Feuerraum A, welcher gewöhnlich mit den als Nebenprodukt bei der Gasfabrikation fallenden Coaks gespeist wird, verbreitet sich die Flamme durch die Oeffnungen d in den überwölbten Raum C, in welchem auf feuerfesten Unterlagen die fünf röhrenförmigen, unten abgeplatteten, ungefähr 8 Fuß langen Retorten e ruhen, und zwar unten 3 und darüber 2 neben einander, so daß die Flamme, ehe sie durch die im Schluß des Gewölbes befindliche Oeffnung g

Fig. 23.



nach dem Schornstein s entweichen kann, die einzelnen Retorten möglichst gleichförmig umzieht. Zur besseren Regulirung des Zugs hat jeder Ofen seinen eigenen Schornstein, der aus einzelnen eisernen Röhrenstücken construirt ist, so daß man durch Verkürzung und Erhöhung dieser Röhren den Zug leicht vermindern und verstärken kann. Da der innere Theil der Retorten durch den direkten Angriff des Feuers schneller zerstört wird, als der aus der vorderen Wand des Ofens hervorstehende Hals der Retorten, so bildet dieser ein eigenes Gußstück, welches an die Retorte durch Schrauben befestigt und mit magerem Lehm luftdicht verschmiert wird. Dieser Theil ist vorn offen, so daß durch ihn die Beschickung der Retorte besorgt werden kann. Ist dies geschehen, so wird der breite Rand des Halses mit Lehm verstrichen und eine ebene Gußeisenplatte davor gesetzt und durch Schrauben fest angedrückt Dieser einfache Verschluß ist zwar nicht vollständig dicht, aber doch der einzige praktische, indem die Retorten fortwährend im Gange sind und alle 2 Stunden neu beschickt werden. Die bei der Destillation sich entwickelnden Gase und Dämpfe steigen durch die Röhren i, welche mit dem Hals der Retorte in Verbindung stehen, in die Höhe, krümmen sich aber nach vorn und enden sämmtlich in der röhrenförmigen Vorlage J, welche Anfangs bis zur Hälfte mit Wasser angefüllt wird, so daß die Mündungen der Röhren i, etwa 1 bis 2 Zoll hoch dadurch abgesperrt werden.

Hierdurch wird verhütet, daß beim Oeffnen der Retorten Luft in den weiten Apparat eindringt, oder eine größere Menge Gas entweicht. Da sich in J schon große Quantitäten Wasser und Theer verdichten, so würde sich bald das Niveau der Flüssigkeit darin erhöhen und das Gas einen stärkeren Druck zu überwinden haben. Um dieses zu vermeiden, ist das Theerrohr t in entsprechender Höhe an J angebracht, um jeden Ueberschuß von Theer nach einer Cisterne abzuführen, oder wie es in neueren Zeiten häufig geschieht, zu den Retorten zurückzuleiten, in welchen ein großer Theil des Theers eine weitere Zerlegung in ölbildendes Gas erfährt. Von hier führt das Rohr o das Gas in die eigentliche Theercisterne M, in welche durch das unten offene Ende der Röhre o der Theer beständig abfließt; damit auch diese Oeffnung stets von der äußeren Luft abgeschlossen bleibt, endet es in ein weiteres Röhrenstück P, welches selbst beim Ausleeren der Cisterne gefüllt bleibt. Das Rohr N führt nun das Gas zu dem sog. Condensationsapparat, welcher aus einem langen Röhrensystem besteht und zur vollständigen Verdichtung der Theerdämpfe dient. Im Winter reicht hierzu die Abkühlung durch die Luft vollständig hin; im Sommer dagegen umgibt man die Röhren mit kaltem Brunnenwasser. Die große Gemischtheit des Steinkohlengases macht die Reinigung desselben schwierig und erfordert weitläufige Apparate. Am nachtheiligsten ist der große Gehalt an Schwefelwasserstoff. Diesen sowohl, als einen großen Theil der Kohlensäure beseitigte man seither mittelst gebranntem Kalk, indem man entweder das Gas durch Kalkmilch, oder durch Horden, auf welche lockeres Kalkhydrat ausgebreitet war, streichen ließ. Hierbei bildet sich Schwefelcalcium, kohlensaure Kalkerde und aus dem Ammoniaksalze freies Ammoniakgas. Um dieses dem Gase ebenfalls zu entziehen oder selbst zu gewinnen, leitet man häufig das Gas aus den Kalkreinigern noch durch ein verdünntes Schwefelsäurebad, in welchem alles Ammoniak als schwefelsaures Ammoniak zurückgehalten wird, welches man durch Eindampfen der Flüssigkeit gewinnen kann. In neuerer Zeit wendet man zum Reinigen des Gases häufig Eisen und Mangansalze, besonders die schwefelsauren Salze und zwar in Lösung oder in Form eines feuchten Gemenges mit Kalk an. Durch die Reinigungsapparate wird jedoch für die Fortleitung des Gases ein so großer Widerstand gebildet, daß ein nahmhafter Verlust von 8—16% durch Entweichen des Gases aus allen Fugen des Apparates herbeigeführt wird. Um diesem Uebelstand vorzubeugen, schaltet man jetzt hinter den Gasreinigern Saugapparate ein, welche durch eine mechanische Kraft in Bewegung gesetzt werden und durch ihr Auf- und Niedergehen das Gas durch die übrigen Apparate hindurchsaugen. Von hier gelangt das Gas in die großen, meist von Eisenblech construirten Gasometer; es sind dieses große Glocken, welche mit dem offenen Theil in einem mit Wasser angefüllten gemauerten oder ebenfalls aus Eisen construirten Bassin ruhen. Dicht über dem Niveau des Wassers endigen zwei Röhren, von welchen die eine das Gas zu-, die andere hingegen das Gas fortleitet. In dem Maaße, als sich das Gas entwickelt, hebt sich der Gasometer aus dem Wasser empor; er darf also dem Gas keinen Druck darbieten

und ist deßhalb zu diesem Zweck meist contrebalancirt. Da die Gasometer nur Gasreservoire sind, so haben dieselben in größeren Anstalten häufig 50 bis 80 Fuß Durchmesser und 30 bis 40 Fuß Höhe. Um die Bassins nicht von zu großen Dimensionen und namentlich nicht zu tief machen zu müssen, hat man jetzt sog. Teleskop-Gasometer construirt. Diese bestehen aus mehreren in einander geschobenen Cylindern, die durch einen Falz, welcher einen luftdichten Wasserverschluß vermittelt, zusammenhängen. In dem Maaße, als der Gasometer sich füllt, ziehen sich die in einander geschobenen Gasglocken perspectivartig auseinander. Für ein ruhiges gleichmäßiges Brennen des Gases ist es durchaus erforderlich, daß das Gas von der Anstalt aus mit ganz constantem Druck in die Fortleitungsröhren weiter geführt wird. Zu diesem Zweck passirt das Gas, ehe es in die Leitungsröhren gelangt, den Regulator, der einen kleinen, dem großen Gasometer ähnlich construirten Apparat darstellt, dessen Gasglocke von dem Gasstrom getragen wird, so daß sie sich bei raschem Zuströmen hebt, bei langsamem senkt. Die hier das Gas zuleitende Röhre ist eine senkrechte, schwach konische Röhre, in welcher eine Art Kegelventil, welches an der Glocke befestigt ist, mit dieser auf und nieder geht und hierdurch beim Steigen der Glocke den Zufluß ermäßigt, dagegen beim Sinken vermehrt. Vergrößert sich also der Druck in dem Gasometer, so hebt sich schnell die Glocke des Regulators und sperrt bald den Zufluß ganz ab, so daß in der ganzen Röhrenleitung stets nur der vom Regulator abhängige Druck herrschen kann. Da das Gas dem Volum nach bezahlt wird, so passirt es sowohl in der Anstalt, als in jedem Etablissement der Consumenten einen sehr sinnreichen Apparat, die Gasuhr oder wohl auch Gasometer genannt. Dies ist ein auf der Walze liegender flacher Cylinder, in welchem sich eine Fächereinrichtung befindet, die um die Axe des Cylinders leicht drehbar ist und halb im Wasser liegt. So bald das Gas hier hindurchgeht, strömt es jedesmal nur in eine Kammer oder in ein Fach ein, wodurch dieses sich langsam aus dem Wasser hebt und eine Drehung der Flügelfächer bewirkt; sobald ein Fach ganz gefüllt ist, tritt ein zweites über die Einflußöffnung des Gases u. s. f. Da der Inhalt dieser Trommel genau bekannt ist, so geben die Anzahl Umdrehungen, welche an einem einfachen Uhrwerk mit mehreren Zifferblättern jeder Zeit abgelesen werden können, genau das durchgegangene Volum des Gases an. Die Gasausbeute ist nach den verschiedenen Kohlensorten sehr wechselnd: sie variirt zwischen 4 bis 8 Cubikfuß aus 1 Pfund Steinkohle.

Ueberraschend günstige Resultate will man in neuester Zeit durch Einleiten von Wasserdampf in die mit Steinkohlen gefüllten rothglühenden Retorten erhalten haben. Durch die Zersetzung, welche das Wasser in Berührung mit den glühenden Destillationsprodukten erfährt, wird die Menge der wasserstoffhaltigen Gase sehr vermehrt, dagegen die Menge des Theers verringert. Die Gaszunahme soll im Durchschnitt über 100% und die Leuchtkraft des aus einer bestimmten Kohlenmasse producirten Gases im Durchschnitt über 60% betragen. Von gewöhnlichem Steinkohlengas verbraucht eine einfache Kernflamme, welche

der Wirkung eines Wachslichts (5 auf's Pfund) gleichkommt, in der Stunde ungefähr $^2/_3$ Cubikfuß, ein sog. Fledermaus- oder Schwalbenschwanzbrenner, dessen Leuchtkraft gleich 6 bis 7 Wachslichter ist, etwa 4 bis 5 Cubikfuß. Die Leuchtkraft eines schlechten Gases wird zuweilen dadurch sehr vermehrt, daß man dasselbe kurz, ehe es in den Brenner strömt, mit dem Dampf eines flüchtigen Oels, als Terpentinöl, Steinkohlentheeröl u. s. w. schwängert. Zu diesem Zweck bringt man gewöhnlich ein Gefäß mit solchem Oel in einiger Entfernung über der Flamme an, und läßt das Gas über das erhitzte Oel seinen Weg zum Brenner nehmen.

In ähnlicher Weise, wie aus den Steinkohlen, stellt man jetzt ein sehr vorzügliches Leuchtgas aus Holz dar, bei welcher Fabrikation außer den Holzkohlen noch viele andere werthvolle Nebenproducte als Holzessig, Holzgeist, Creosot u. s. w. fallen.

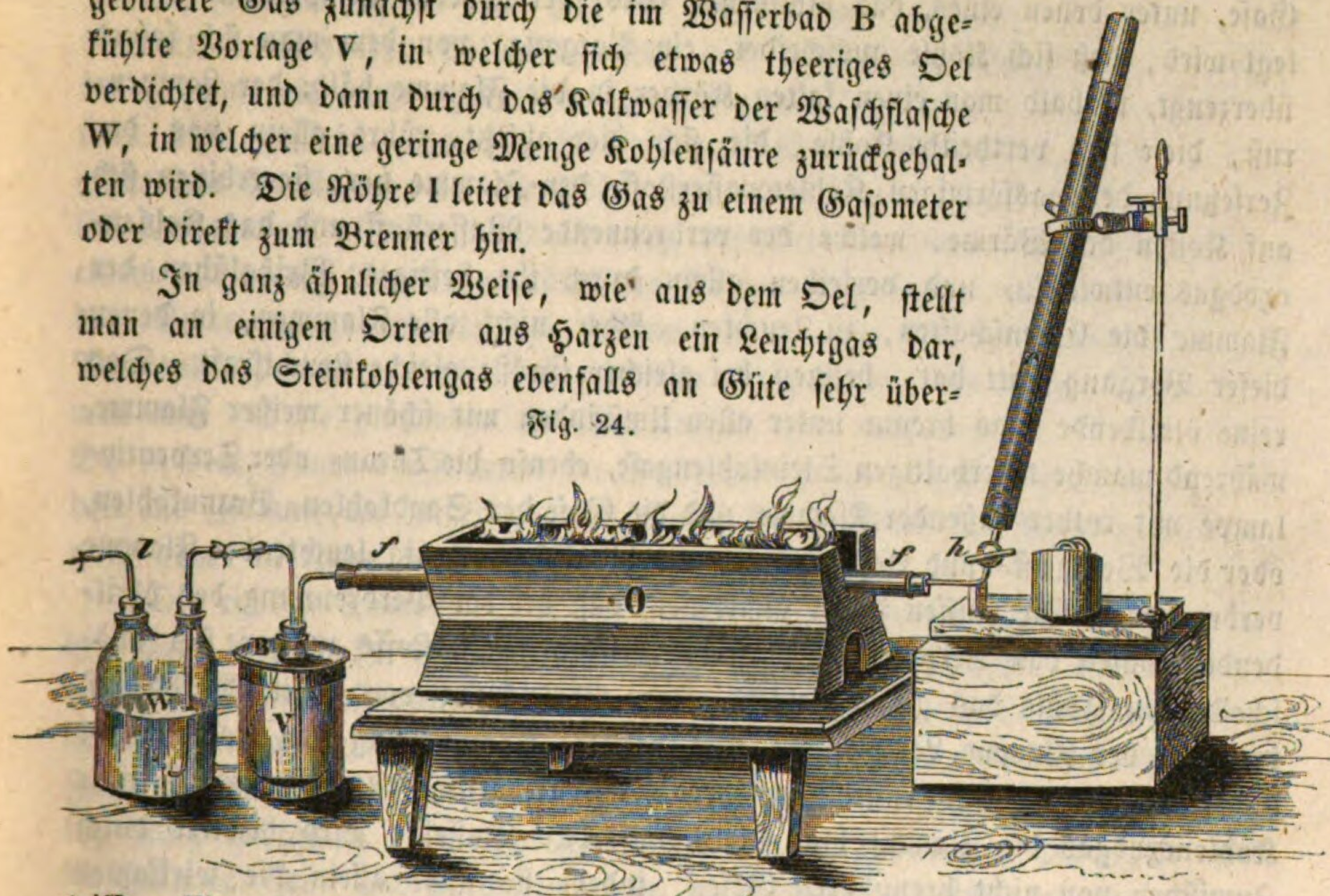
Das beste Leuchtgas erhält man durch Zersetzung von fetten Substanzen in der Rothglühhitze. Diese Fabrikation ist in einigen größeren Seestädten im Gang, in denen die Rückstände von der Läuterung des Thrans, ranzige Oele, sowie überhaupt Fette, welche kaum zur Seifenfabrikation noch tauglich sind, in größerer Menge vorkommen. Durch die Abwesenheit von Schwefel und Stickstoffverbindungen in den Fetten, ist das daraus erzeugte Gas sehr viel reiner, und namentlich reicher an ölbildendem Gas, als das Steinkohlengas, wodurch es die Leuchtkraft des letzteren oft ums Mehrfache übertrifft. Die Entstehung von ölbildendem Gase aus den Fetten ist besonders reichlich, wenn die Zersetzung der Fette möglichst rascher erfolgt. Um dieses zu bewirken, wärmt man die Fette durch die abziehende Wärme der Retorten, bis beinahe zum Sieden, vor und leitet sie nun in einem dünnen Strahl in die zur Vermehrung der Oberfläche mit Coaks oder Ziegelstücken gefüllte glühende Retorte. Hier verwandelt sich das Oel schnell in dampfförmige Produkte, die, in Berührung mit den glühenden Wänden, die weitere Zersetzung in ölbildendes Gas, Sumpfgas, Kohlenoxyd- und Wasserstoffgas, denen nur geringe Mengen Kohlensäure und Stickgas beigemischt sind, erfahren. Bei dieser Zusammensetzung bedarf das Oelgas fast gar keiner Reinigung, sondern man leitet es nur durch das später ebenfalls zersetzt werdende kalte Oel, in welchem es eine geringe Menge brandiger Oele absetzt, die bei erneuter Destillation noch weiter in Gas umgewandelt werden. — Ein Pfund Oel oder Fett liefert im Durchschnitt 12 Cubikfuß Gas, dessen Leuchtkraft die des Steinkohlengases um's 2 bis 3fache übertrifft, die aber immerhin nur $^1/_2$mal so groß als die des reinen ölbildenden Gases ist.

Will man zu Versuchen im Kleinen Leuchtgas darstellen, so eignet sich hierzu der in Fig. 24. abgebildete Apparat. Aus der Röhre r, die man so weit mit Oel füllt, daß der Druck der Oelsäule das sich im Apparat entwickelnde Gas leicht durch die Flüssigkeit der Waschflasche W drückt, läßt man mittelst des Hahns h das Oel langsam in den mit kleinen Tiegelstückchen gefüllten und in den Röhrenofen O bis zum starken Rothglühen erhitzten Flintenlauf f eintreten. Indem nun hier das Oel zersetzt wird, geht das

gebildete Gas zunächst durch die im Wasserbad B abgekühlte Vorlage V, in welcher sich etwas theeriges Oel verdichtet, und dann durch das Kalkwasser der Waschflasche W, in welcher eine geringe Menge Kohlensäure zurückgehalten wird. Die Röhre l leitet das Gas zu einem Gasometer oder direkt zum Brenner hin.

In ganz ähnlicher Weise, wie aus dem Oel, stellt man an einigen Orten aus Harzen ein Leuchtgas dar, welches das Steinkohlengas ebenfalls an Güte sehr über-

Fig. 24.



trifft. Man schmilzt die Harze entweder vorher, oder löst sie in dem warmen Harztheer, welcher bei der Destillation gewonnen wird, auf. Ein Pfund Harz liefert im Durchschnitt 15 Cubikfuß Harzgas.

Flamme. Erzeugt ein Körper bei seiner Verbrennung durch die hierbei statthabende Erhitzung, wie etwa das Holz, gasförmige Produkte, oder wird er bei dieser Temperatur zum Theil verflüchtigt, wie Schwefel oder Phosphor, so verbrennt er mit Flamme, so daß jede Flamme aus glühenden Gasen besteht. Da die Gase durchsichtig sind, und eine zu geringe Dichte besitzen, um selbst leuchtend zu sein, so bedarf es, damit eine Flamme leuchtet, des Vorhandenseins fester oder flüssiger Körper in der Flamme, welche sich auf die Temperatur des glühenden Gasstromes erhitzen und dadurch leuchtend werden; von der Natur dieser Körper und der Temperatur, bis zu welcher sie der glühende Gasstrom einer Flamme erhitzt, hängt daher das Leuchtvermögen einer Flamme ab. Das Wasserstoffgas verbrennt, ungeachtet die Erhitzung, welche dabei stattfindet, eine der höchsten ist, die wir im Stande sind, hervorzubringen, mit fahler kaum sichtbarer Flamme, weil bei dieser Verbrennung nur Wasser gebildet wird, welches sich bei der hohen Temperatur der Flamme ganz wie ein Gas verhält. Beim Phosphor scheidet sich hingegen während des Verbrennens feste weiße Phosphorsäure aus, indem sich der verdampfende Phosphor mit dem zuströmenden Sauerstoff der Luft verbindet. Diese Verhältnisse erklären den hohen Lichtglanz, der diese Verbrennung auszeichnet. In der Flamme einer Kerze, in jeder Oel- oder Gasflamme haben wir das brennende Gemische verschiedener

Gase, unter denen eines, das ölbildende Gas, bei höherer Temperatur so zerlegt wird, daß sich Kohle ausscheidet, ein Vorgang, von dem man sich sofort überzeugt, so bald man einen kalten Körper in die Flamme hält: der Lampenruß, diese fein vertheilte Kohle, die sich hier absetzt, rührt allein von der Zersetzung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe der Flamme her, sie erhitzen sich auf Kosten der Wärme, welche der verbrennende Wasserstoff und das Kohlenoxydgas entwickeln, und verleihen allein durch ihr heftiges Weißglühen der Flamme die Eigenschaften, zu leuchten. Aber nicht alle Flammen, in denen dieser Vorgang statt hat, besitzen bei gleicher Größe gleiche Leuchtkraft. Das reine ölbildende Gas brennt unter allen Umständen mit schöner weißer Flamme, während manche theerhaltigen Steinkohlengase, ebenso die Thran- oder Terpentinlampe mit rother rußender Flamme und die Gase der Sandkohlen, Braunkohlen, oder die Weingeist- und Aetherlampe, mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme verbrennen. Wir müssen daher annehmen, daß bei der Verbrennung des ölbildenden Gases das Verhältniß des freiwerdenden Wasserstoffs zu der sich ausscheidenden Kohle das günstigste ist. Jede Abweichung von diesem Verhältniß benimmt der Flamme Leuchtkraft, eine größere Ausscheidung von Kohle macht die Flamme roth und rußend, während ein Ueberfluß von Wasserstoff oder Kohlenoxydgas die Flamme blaß blaulich färbt. Dasselbe wird bewirkt durch Zumischen von nicht brennbaren Gasen, indem sie nicht allein die wirksamen Theile verdünnen, sondern auch die Flamme abkühlen. Es ist jedoch für die Leuchtkraft einer Flamme nicht nothwendig, daß Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältniß, in welchem sie das ölbildende Gas enthält, mit einander verbunden sind, sondern sie brauchen nur in diesem Verhältniß mit einander gemengt zu sein. So macht man den wenig leuchtenden Alkohol in den Lüdersdorf'schen Dampflampen zu dem leuchtendsten Material, wenn man ihn mit ein $1/5$ bis $1/4$ Vol. Terpentinöl, eine Flüssigkeit die aus 10 Aeq. Kohlenstoff und 8 Aeq. Wasserstoff besteht, mischt.

Die im Vorhergehenden betrachteten Zersetzungen gehen in jeder Flamme, vorzugsweise aber an der Oberfläche, oder doch nur so weit nach innen vor, als die äußere Luft zur Substanz der Flamme Zutritt hat. Wir haben daher bei jeder Flamme mehrere Vorgänge neben einander und mehrere Theile zu unterscheiden. Stellt Fig. 25 den Durchschnitt einer gewöhnlichen Kerzenflamme dar, so ist a das Docht, welches das durch die strahlende Wärme der Flamme geschmolzene Fett aufsaugt; dies kommt in dem obern Theil des Dochts zur Zersetzung und bildet Leuchtgas, das sich in dem Raum b stets unzersetzt vorfindet. Die Wärme der Flamme erzeugt in den nächsten Theilen der umgebenden Luft eine emporsteigende Strömung, welche andererseits die langgestreckte Form jeder Flamme bedingt. Die Luft wird also auch vorzugsweise sich an dem untern Theil c mit den Ga-

Fig. 25.



sen der Flamme mischen und hier die Verbrennung einleiten. In Folge der hierdurch entstehenden Abkühlung und des Umstandes, daß der Wasserstoff der Flamme als leicht oxydables Element zunächst verbrennt, ist der Theil c stets blau gefärbt. Der sich hierbei ausscheidende Kohlenstoff steigt in dem glühenden Gasstrom d in die Höhe und macht diesen Theil zu dem eigentlich leuchtenden. Dieser Theil ist noch, besonders in seiner obern Hälfte, von einem nur wenig leuchtenden röthlichen Saum s umgeben, er enthält die glühenden Verbrennungsprodukte der Flamme nebst dem glühenden Stickstoff der Atmosphäre, welcher hierbei unverbunden übrig bleibt. In diesem Theil kommen auch erst die glühenden Kohlenflitterchen zur vollkommenen Verbrennung. Da in dem Saum der Flamme die Verbrennung am lebhaftesten ist, so ist auch hier die Flamme am heißesten: ein dünner Draht durch die Flamme gehalten, wird daher in diesen beiden Theilen zuerst glühend.

Die richtige Sauerstoffzufuhr ist nächst der Zusammensetzung der leuchtenden Gase, betreffs der Leuchtkraft einer Flamme, das Wichtigste. Wir erhöhen daher bei größeren Flammen entweder durch Ausbreitung (mittelst platter Dochte, schmaler, aber breiter Oeffnungen in den Gasbrennern), oder durch schnelleres Zuleiten von Luft mittelst gläserner Schornsteine (Lampengläser) sehr wesentlich ihren Lichtglanz. Ueberschreitet dies jedoch ein bestimmtes Maaß, so wird die Flamme klein und durch zu große Abkühlung natürlich nur wenig leuchtend. Leitet man die Luft in den innern Theil der Flamme dicht über den Docht, so mischt sich der Theil b mit Luft, was bewirkt, daß auch dieser Theil sofort verbrennt, wodurch eine Zusammenziehung der Flamme erfolgt; hierbei wird aber die Temperatur der Flamme so concentrirt, daß wir auf diese Weise, z. B. mittelst des Löthrohrs, im Stande sind, die höchsten Hitzgrade hervorzubringen. In einer solchen Löthrohrflamme sind wesentlich 2 Theile zu unterscheiden, eine innere bläuliche, welche ungefähr nur die halbe Länge der ganzen Flamme besitzt, und eine äußere röthliche. Diese Theile sind dadurch unterschieden, daß die innere noch unverbrannte Gase enthält, während die äußere lediglich aus den Verbrennungsprodukten und einem Ueberschuß von glühender Luft besteht. Der innere Theil übt deßhalb auf viele Körper, welche man darin schmilzt, eine energische, reducirende Wirkung aus, während der äußere Theil oxydirend wirkt. Von diesen Eigenschaften der Löthrohrflamme macht man in den Laboratorien und selbst in der Technik vielfach Anwendung.

Werden die brennenden Gase auf irgend eine Weise unter ihre Entzündungstemperatur abgekühlt, so verlöschen sie. Am einfachsten ist dies durch ein feines Drahtnetz zu bewirken, welches man quer in den untern Theil der Flamme hält. Die Gase gehen unverbrannt hindurch und die Entzündung pflanzt sich selbst nach dem Warmwerden des Metallnetzes nicht nach der andern Seite hin fort. Ebenso kann man einen Gasstrom oberhalb des Drahtnetzes anzünden, ohne daß die Entzündung sich bis zur Ausströmungsöffnung fortpflanzt. Auf dieses Verhalten hat Davy seine Sicherheitslampe zur Verhütung von Unglücksfällen in Bergwerken, in denen brennbare Gase vorkommen, gegrün-

det (vergl. S. 138). Sie besteht in einer einfachen Oellampe, welche dicht von einem feinen Drahtnetz umschlossen ist.

Kohlenstoff und Stickstoff.

Auch diese beiden Elemente scheinen sich direkt nur höchst schwierig mit einander verbinden zu können, dagegen auf indirektem Wege entstehen mehrere Verbindungen derselben, von denen hier jedoch nur eine, aber sehr interessante, das Cyan, zu betrachten ist, welches wieder die Bildung zahlreicher Stoffe veranlaßt, in denen es in überraschender Weise die Rolle eines einfachen Körpers (Radicals) spielt und sich in seinem ganzen Verhalten den Salzbildern anreiht.

Cyan $C_2N(Cy) = 26$ oder 325, in 100 Th. 46,15 C und 53,85 N. Dasselbe bildet sich an Alkalien gebunden beim Glühen stickstoffhaltiger Körper (Blut, Horn, Fleisch, Thierkohle) mit Alkalien, oder beim Hinüberleiten von Ammoniakgas über ein glühendes Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle, in geringerer Menge auch beim Ueberleiten von Luft über ein solches Gemenge bei Weißglühhitze, welche Bildungsweise für eine direkte Verbindung des Stickstoffs mit dem Kohlenstoff spricht und das Vorkommen von Cyanverbindungen in unsern Schmelzöfen erklärt. Rein stellt man das Cyan durch Erhitzen des Cyanquecksilbers in einer kleinen Glasretorte dar, welches hierbei in Cyangas und metallisches Quecksilber zerfällt. Ein schwarzer Rückstand, welcher hierbei häufig in der Retorte zurückbleibt, hat genau dieselbe Zusammensetzung, als das Cyan; man gibt ihm die Formel C_8N_4 und hat es **Paracyan** genannt.

Das Cyan ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem, stechendem, den bittern Mandeln ähnlichen Geruch: eingeathmet wirkt es giftig. Wasser löst etwa 4 Vol. davon auf, Weingeist und Aether dagegen mehr. Seine Lösung in Wasser bräunt sich bald und erleidet eine complicirte Zersetzung, in Folge deren, außer Cyanammonium, kohlensaurem Ammoniak und Harnstoff, noch mehrere andere, aber noch nicht genau untersuchte Körper gebildet werden. Das Cyangas verbrennt mit purpurrother Flamme zu Kohlensäure und Stickgas. Bei 0^o wird es durch einen Druck von 4 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. Das Cyan verbindet sich leicht mit den Metallen und treibt selbst in der Hitze schwächere Säuren, die mit den Metallen verbunden sind, aus, und liefert Cyanmetalle. Diese sind leicht an dem Geruch nach bittern Mandeln zu erkennen, den sie beim Behandeln mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure entwickeln und der von der Bildung von Blausäure herrührt. Die löslichen Cyanmetalle geben mit Eisenvitriollösung einen grünlichen Niederschlag, der an der Luft schnell tiefblau wird.

Cyansäure $CyO = 34$ oder 425. Das Cyan oxydirt sich nicht direkt zu Cyansäure, sondern bildet sich, ähnlich der Chlorsäure, durch Einwirkung von Cyangas auf kaustische Alkalien, oder durch Glühen von kohlensaurem Kali in Cyangas, wobei unter Abscheidung der Kohlensäure Cyankalium und cyansaures Kali gebildet werden. Rein entsteht sie durch Destillation der trockenen

Cyanursäure, welche mit der Cyansäure gleiche prozentische Zusammensetzung hat und als eine polymere Verbindung der Cyansäure angesehen wird (s. 2. Theil). Die Cyansäure ist nur in wasserhaltigem Zustand bekannt. Durch die erwähnte Destillation wird sie mit 1 Aeq. Wasser verbunden, als eine farblose, sehr saure Flüssigkeit, von, der Essigsäure ähnlichem, durchdringend stechendem Geruch, erhalten. Schon bei gewöhnlicher Temperatur erleidet sie rasch eine Veränderung, erhitzt sich und verwandelt sich unter Explosionen in eine amorphe, geruch- und geschmacklose Masse, die aber durch Erhitzen wieder in flüssige Cyansäure zurückgeführt werden kann. Mit Wasser zersetzt sich die Cyansäure leicht in kohlensaures Ammoniak und Kohlensäure. Mit den Basen bildet sie Salze, von denen die der Alkalien leicht löslich sind. Sie bilden sich leicht durch Oxydation der entsprechenden Cyanmetalle; so wird das cyansaure Kali einfach durch Schmelzen von Cyankalium mit Mennige oder mit Bleioxyd, oder auch durch Erhitzen von trockenem Blutlaugensalz mit Braunstein und Auslaugen mit Weingeist erhalten. Eine sehr merkwürdige Umwandlung erleidet das, durch Umsetzung von kohlensaurem Kali mit schwefelsaurem Ammoniak erhaltene cyansaure Ammoniak beim Abdampfen, indem es sich ohne Aenderung der Zusammensetzung in einen organischen Körper von durchaus anderen Eigenschaften in Harnstoff, ($C_2H_4N_2O_2$), der im 2. Theil betrachtet wird, umsetzt.

Die cyansauren Salze werden durch starke Säuren mit Aufbrausen zerlegt, indem die freiwerdende Cyansäure sofort in ein Ammoniaksalz und Kohlensäure zerfällt. Das entweichende Gas zeigt aber noch den stechenden Geruch der Cyansäure.

Knallsäure. Diese ist eine weitere isomere Modification der Cyansäure, welche sich, an Quecksilberoxydul oder Silberoxyd gebunden, bildet, wenn die salpetersauren Salze dieser Basen mit Alkohol und überschüssiger Salpetersäure erwärmt werden. Hierbei scheiden sie sich unter Bildung von Aldehyd und Salpeteräther (vgl. 2. Th.) als weiße krystallinische Salze aus, von welchen Basen die Knallsäure sich leicht auf andere Basen übertragen läßt. Die Knallsäure läßt sich nicht von den Basen abscheiden, indem sie sich sofort weiter zerlegt. Alle Verbindungen der Knallsäure sind dadurch ausgezeichnet, daß sie durch Druck oder Wärme unter heftiger Explosion zersetzt werden, wodurch sie sich von den ihnen gleich zusammengesetzten Salzen der vorigen Säure genügend unterscheiden.

Cyanwasserstoffsäure, Hydracyansäure, Blausäure HCy = 27 oder 337,5. Diese Verbindung kann ebenfalls nicht auf direktem Wege erzeugt werden; sie bildet sich bei der Destillation von Cyanmetallen mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure. Wasserfrei erhält man sie durch Destillation der wasserhaltigen Säure über geschmolzenem Chlorcalcium. Am besten gelingt dies dadurch, daß man in einer Retorte Cyanquecksilber mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in der Wärme zersetzt und die dampfförmig entweichende Blausäure, welcher noch Salzsäure und Wasserdampf beigemengt sind, durch eine

Röhre leitet, welche halb mit reinem kohlensaurem Kalk, und halb mit Chlorcalcium gefüllt ist; der kohlensaure Kalk hält unter Entwicklung von Kohlensäure die Chlorwasserstoffsäure, und das Chlorcalcium alle Wasserdämpfe vollständig zurück. Die nun noch mit Kohlensäure gemischte Blausäure verdichtet man in einer mittelst eines Kältegemisches abgekühlten Uförmig gebogenen Röhre, die man nach Beendigung der Darstellung, während sie noch in dem Kältegemisch steht, mittelst des Löthrohrs an beiden Enden zuschmilzt. In verdünntem Zustand stellt man sie gewöhnlich durch Destillation von gelbem Blutlaugensalz (Kaliumeisencyanür) mit verdünnter Schwefelsäure dar, wobei ein Körper von der Zusammensetzung 2 KCy + 3 FeCy und saures schwefelsaures Kali in der Retorte zurückbleiben, während verdünnte Blausäure überdestillirt, welche man in abgekühlten Vorlagen auffängt. $3 (2 KCy . FeCy) + 8 (SO_3 . HO) = 2 KCy . 3 FeCy + 4 KO . 2 SO_3 . HO + 4 HCy$. Geringe Mengen Blausäure bilden sich auch unter Mitwirkung von Wasser, aus mehreren Pflanzenstoffen, so z. B. aus bittern Mandeln, Kirschlorbeer u. s. w. Ebenso entsteht sie durch Umsetzung der Molecüle, bei der Destillation des ameisensauren Ammoniaks, welches mit wasserhaltiger Blausäure metamer ist (vgl. 2. Th.).

Die wasserfreie Blausäure ist eine farblose Flüssigkeit von 0,697 spec. Gew., riecht sehr stark und schmeckt, mit Wasser verdünnt, nach bittern Mandeln; sie ist außerordentlich giftig und sehr schnell wirkend, schon ihr Geruch ist betäubend, selbst tödtlich, weßhalb man bei ihrer Darstellung die größte Vorsicht anwenden muß. In großer Verdünnung ist sie officinell. Als Gegenmittel bei Vergiftungen wendet man kalte Doucheбäder an und gibt innerlich verdünnten Salmiakgeist oder frischgefälltes Eisenoxydhydrat. Die concentrirte Säure wird bei — 15° fest und kocht schon bei 26½°, ihr Dampf verbrennt mit heller Flamme. Die wässerige Blausäure zersetzt sich bald unter Abscheidung eines weißen festen Körpers, die Anwesenheit einer geringen Menge einer unorganischen Säure macht sie haltbarer. Mit den Basen bildet sie Cyanmetalle. *)

Unter allen Cyanverbindungen ist die Blausäure die am längsten bekannte. Scheele entdeckte sie 1782, doch wurde sie erst 1815 genauer von Gay-Lussac untersucht, der in demselben Jahr auch das Cyangas darstellte. Um die Untersuchung der übrigen zahlreichen Cyanverbindungen haben sich besonders Berzelius, Liebig und Wöhler große Verdienste erworben.

Schwefelkohlenstoff (Schwefelalkohol) $CS_2 = 38$ oder 475 ist eine farblose, stark lichtbrechende, sehr flüchtige Flüssigkeit von durchdringendem stinkendem Geruch. Sein spec. Gew. ist 1,27 und siedet bei 48°, schmeckt scharf, aber reagirt neutral, ist sehr entzündlich und verbrennt mit fahler Flamme zu schwefliger Säure und Kohlensäure. In Wasser ist er nur in sehr geringer Menge löslich, leichter in Alkohol, Aether und Oelen. Da er Schwefel,

*) Die übrigen zahlreichen Verbindungen des Cyans werden in der organischen Chemie näher betrachtet.

Phosphor, Harze, namentlich Kautschuck und Guttapercha auflöst, so wird er bereits zu solchen Zwecken, besonders zum Vulkanisiren des Kautschucks, in der Technik benutzt.

Da die Kohle in der Glühhitze sich direkt mit dem Schwefel vereinigt, so stellt man ihn einfach so dar, daß man eine irdene oder gußeiserne Retorte, die mit Holzkohlen gefüllt ist, bis zum Rothglühen erhitzt und dann durch ein eisernes Rohr, welches durch den Tubus der Retorte bis nahe auf den Boden derselben reicht, von Zeit zu Zeit Schwefelstücke bringt und hierauf die Röhre jedesmal verschließt. Der dann rasch verdampfende Schwefel verbindet sich, indem er durch die glühenden Kohlen streicht, mit denselben, und es destillirt Schwefelkohlenstoff über, den man mittelst eines Liebig'schen Kühlrohrs verdichtet. Um ihn von einem Ueberschuß an Schwefel zu befreien, wird er am besten noch einmal über Bleioxyd rectificirt. Wegen seiner Flüchtigkeit und seines starken Geruchs bewahrt man ihn am besten unter einer Schichte Wasser auf.

Kohlenstoff und Chlor.

Auch das Chlor verbindet sich mit dem Kohlenstoff, jedoch nicht direkt, wie mit dem Schwefel, sondern durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff oder Kohlenwasserstoff, unter Beihülfe von Licht oder Wärme. Es sind bis jetzt 4 dieser Verbindungen bekannt. Die an Chlor reichste hat die Zusammensetzung C_2Cl_4; sie entsteht neben Chlorschwefel beim Leiten eines Gemenges von Chlorgas und Schwefelkohlenstoffdampf durch glühende Röhren, oder durch Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas oder Chloroform. Sie ist eine farblose flüchtige Flüssigkeit von campherartigem Geruch und 1,6 spec. Gew. und 78° Siedepunkt. Aus ihr können die drei andern chlorärmeren Verbindungen des Kohlenstoffs durch Erhitzen erhalten werden. C_2Cl_3 ist ein fester krystallinischer, erst bei 160° schmelzender Körper. C_2Cl_2 ist eine farblose Flüssigkeit von 1,62 spec. Gew. und 122° Siedepunkt, und C_2Cl ist wieder ein fester krystallinischer Körper. Sie sind alle flüchtig und besitzen den charakteristischen campherartigen Geruch.

Auch mit Brom hat man den Kohlenstoff verbunden und eine feste und eine flüssige Verbindung erhalten. Ob der Kohlenstoff sich auch mit Jod verbindet, ist noch zweifelhaft.

Metalle.

Allgemeine Eigenschaften der Metalle. Wie bereits erwähnt wurde, sind die Metalle von den Metalloiden weder durch physikalische, noch chemische Eigenschaften bestimmt geschieden; es lassen sich aber doch mehrere Merkmale als besonders charakteristisch für die Metalle anführen.

Die Metalle sind alle durch den eigenthümlichen Glanz, welchen man Metallglanz nennt, ausgezeichnet; sie sind undurchsichtig und von einigen nimmt man an, daß sie in äußerst dünnen Schichten (wie z. B. das Gold) durchscheinend seien. Sie sind, das Quecksilber ausgenommen, bei gewöhnlicher Temperatur fest, bei höherer Temperatur ohne Ausnahme schmelzbar, und viele destillir- oder sublimirbar. Sie scheinen alle krystallisirbar zu sein; ihre vorzüglichste Krystallgestalt ist der Würfel, nur einige kommen in Formen des rhombischen Systems vor. Sie sind alle gute Leiter der Electricität und der Wärme.

Ihre specifischen Gewichte sind sehr verschieden. Einige Metalle schwimmen auf dem Wasser, die meisten jedoch sind viel schwerer als Wasser, so daß ihr spec. Gew. von 0,8 bis 23 variirt. Die Mehrzahl hat nur eine geringe Härte, viele sind durch große Geschmeidigkeit ausgezeichnet, der zu Folge sie sich zu dem feinsten Draht oder zu den dünnsten Blechen oder Blättchen ausdehnen lassen, andere dagegen sind brüchig oder selbst spröde, so daß sie gepulvert werden können.

Sie vereinigen sich mit den meisten Metalloiden. Mit dem Sauerstoff, Schwefel und Chlor verbinden sich alle. Ihre Sauerstoffverbindungen sind vorherrschend basischer Natur, wodurch sie sich vorzugsweise von den Metalloiden unterscheiden.

Verhalten der Metalle zum Sauerstoff. Die Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoff ist wesentlich bedingt durch den Aggregatzustand der Metalle, durch Temperatur, sowie durch Prädisposition. Die Oxydation der Metalle erfolgt daher unter den verschiedensten Verhältnissen. Die meisten vereinigen sich direkt mit dem Sauerstoff, so daß sie sich schon mit dem Sauerstoff der Luft verbinden; ist das Metall compakt, so erfolgt hierbei die Oxydation stets langsam, und zunächst mehr auf der Oberfläche; ist das Metall hingegen vertheilt, so verlauft die Oxydation viel rascher, so daß viele Metalle unter diesen Umständen sich von selbst an der Luft entzünden, und zu Oxyd verbrennen. Glüh- oder Schmelzhitze befördert im Allgemeinen die Oxydation,

doch hebt sie bei manchen Metalloxyden die Verwandtschaft beider Elemente vollständig auf, so daß sie, wie die Oxyde der edlen Metalle, beim Glühen in Metall und Sauerstoff zerfallen. Viele Metalle, die in trockener Luft vollständig blank bleiben, oxydiren sich in feuchter Luft. Diese Oxydation erfolgt besonders rasch, wenn zugleich eine flüchtige oder gasförmige Säure vorhanden ist, mit der das sich bildende Oxyd in Verbindung treten kann. Unter diesen Umständen kann die Oxydation auch auf Kosten des Wassers geschehen, so daß hierbei Wasserstoffentwicklung stattfindet. Bei den durch Oxydation vorzugsweise Säure bildenden Metallen, erfolgt die Oxydation durch den Sauerstoff des Wassers, besonders bei Gegenwart eines Alkalis. Auch erfolgt die Oxydation der Metalle durch die gewöhnlichen atmosphärischen Einflüsse schneller, sobald an irgend einer Stelle die Oxydation bereits begonnen hat, indem hierdurch eine electrische Strömung in dem Metall hervorgerufen wird. Die Oxydation mancher Metalle ist viel energischer, wenn man sie im glühenden Zustand mit Wasserdampf in Berührung bringt (S. 60). Am häufigsten wird jedoch die Oxydation der Metalle auf indirektem Wege, entweder durch Zusammenbringen mit, den Sauerstoff leicht abgebenden Säuren (Salpetersäure und erhitzte Schwefelsäure), oder durch Schmelzen mit oxydirenden Salzen (Salpeter, chlorsaurem Kali, saurem schwefelsaurem Kali).

Allen Metalloxyden läßt sich der Sauerstoff wieder entziehen. Das Zurückführen eines Metalloxyds in den metallischen Zustand nennt man reduciren, Reduktion. Die Wege und die Agentien, auf welche und durch welche dies geschehen kann, sind nach der Natur der einzelnen Oxyde sehr verschieden. Die Oxyde der edlen Metalle geben schon in der Glühhitze den Sauerstoff vollständig ab. Die höheren Oxyde der übrigen Metalle, namentlich die Superoxyde, verlieren in der Glühhitze theilweise ihren Sauerstoff; vollständig werden sie aber erst reducirt durch Erhitzen mit Körper, welche bei erhöhter Temperatur größere Verwandtschaft zu dem Sauerstoff haben, als die betreffenden Metalle; solche Körper sind vorzugsweise Kohle und Wasserstoff, sowie die bei der trockenen Destillation organischer Körper sich entwickelnden kohligen Gase (Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff). Auch entziehen in der Schmelzhitze leicht oxydirbare Metalle, den schwerer oxydirbaren, den Sauerstoff. Dasselbe bewirken sogar die niederen Oxydationsstufen einiger Metalloide, z. B. schweflige und phosphorige Säure, indem sie sich auf Kosten des Sauerstoffs des Metalloxyds in eine höhere Oxydationsstufe verwandeln. Diese Art der Reduktion findet selbst durch die genannten Säuren zuweilen schon in der Kälte statt. Aus den Auflösungen vieler Metalloxyde schlagen noch oxydirbarere Metalle jene metallisch nieder, während die letzteren sich an deren Stelle oxydiren und auflösen. Diese Reduktion nennt man auch Cementation. Gegenwärtig wendet man häufig die zerlegende Kraft des galvanischen Stroms als Reduktionsmittel für Metalle an.

Verhalten der Metalle zum Schwefel. Die Metalle vereinigen sich zum Theil noch leichter mit dem Schwefel, als mit dem Sauerstoff:

schon die oberflächlichste Berührung mit Schwefel reicht bei vielen hin, eine Verbindung zu bewirken. Erhitzt man die Metalle mit Schwefel, so geschieht die Vereinigung häufig unter Feuererscheinung. Oft stellt man die Schwefelmetalle durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die betreffenden Metalllösungen dar. Diejenigen Oxyde, die nicht auf diesem Weg als Schwefelmetalle gefällt werden, verwandeln sich durch Glühen in Schwefeldampf, Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelkohlenstoffdampf, in Schwefelverbindungen. Ebenso kann man durch Glühen der schwefelsauren Salze mit Kohle Schwefelmetalle darstellen.

Die meisten Metalle verbinden sich in mehrfachen Verhältnissen mit dem Schwefel; die dadurch entstehenden Schwefelungsstufen, sind den Sauerstoffverbindungen der Metalle analog zusammengesetzt. Die Zahl der Schwefelungsstufen, welche ein Metall zu bilden vermag, ist in der Regel größer, als die von dem Metall bekannten Oxydationsstufen. Die Schwefelmetalle besitzen meist vollkommenen Metallglanz und sind Leiter der Electricität. —

Den Schwefelmetallen läßt sich ohne Ausnahme der Schwefel wieder entziehen, doch ist diese Reduktion der Schwefelmetalle meistens viel schwieriger, als die der Metalloxyde. Durch Erhitzen verlieren nur wenige, als Schwefelgold und Schwefelplatin den Schwefelgehalt. Häufiger entzieht ihnen in der Glühhitze der Wasserstoff den Schwefel. Ein hüttenmännisches Verfahren der Reduktion der Schwefelerze ist die sog. Niederschlagarbeit: sie gründet sich auf die größere Affinität anderer Metalle zum Schwefel, als derjenigen, welche durch den Hüttenprozeß ausgebracht werden sollen. Der häufigste Weg, die Schwefelmetalle vom Schwefel zu befreien, ist ein indirekter, indem man sie durch einen weitläufigen Oxydationsprozeß (Röstprozeß) zunächst in Oxyde oder auch nur in ein Gemenge von Schwefelmetallen und Metalloxyden umwandelt, und dann, entweder durch eine mehr reducirende oder mehr oxydirende Schmelzung, metallisch ausbringt.

Zu Selén und Tellur verhalten sich die Metalle ähnlich wie zum Schwefel.

Verhalten der Metalle zum Chlor. Auch das Chlor wirkt auf die meisten Metalle kräftiger ein, als der Sauerstoff, ja es verdrängt sogar in vielen Metalloxyden in der Glühhitze den Sauerstoff und verwandelt sie unter Abscheidung von Sauerstoff in Chlormetalle (Metallchloride); aus andern Oxyden geschieht dies erst, wenn man dieselben mit Kohlenpulver mengt und dann in Chlorgas glüht. Schon bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt sich das Chlor mit den Metallen, und mit mehreren, wenn sie in fein vertheiltem Zustand dem Chlor dargeboten werden, selbst unter Feuererscheinung. Die Chlorwasserstoffsäure löst viele Metalle unter Wasserstoffentwickelung und Bildung eines Metallchlorürs auf. Die Metalloxyde zerlegt sie in Wasser und Metallchloride.

In der Regel verbindet sich ein Metall in eben so vielen Verhältnissen mit dem Chlor, als es Oxydationsstufen bildet, wenigstens entspricht eine Chlor-

verbindung einem Oxyde desselben Metalls. Die meisten Chlormetalle sind feste, krystallisirbare, in Wasser lösliche Körper; in der Wärme schmelzbar und in stärkerer Hitze flüchtig.

In Metall und Chlorgas werden nur einige Chlormetalle durch das Glühen zerlegt, wie überhaupt die Dechlorisirung oder Reduktion der Chlormetalle noch schwieriger erfolgt, als die Reduktion der Metalloxyde und Schwefelmetalle. Die gewöhnlichsten Mittel zur Reduktion der Chlormetalle sind: Glühen in Wasserstoffgas oder in Ammoniakgas, Schmelzen mit andern Metallen, die noch stärkere Affinität zum Chlor haben, als die betreffenden, zu welchen insbesondere die Metalle der Alkalien gehören.

Das Verhalten der Metalle zu dem Brom, Jod und Fluor ist dem gegen Chlor ganz analog. Aus den Brom- und Jodmetallen wird das Brom und Jod durch Chlor, unter Bildung von Chlormetallen ausgetrieben.

Die Cyanmetalle sind ebenfalls den Chlormetallen ganz analog (vergl. S. 148), unterscheiden sich jedoch leicht von den eigentlichen Haloidmetallen schon dadurch, daß sie meist in der Hitze zerstört werden.

Verhalten der Metalle zu den übrigen Metalloiden. Von einigen Metallen hat man Verbindungen mit dem Stickstoff durch Glühen der Metalloxyde in Ammoniakgas erhalten, auch erzeugen sich solche Stickstoffmetalle zuweilen in den Metallschmelzöfen.

Mit dem Phosphor verbinden sich die leicht oxydirbaren Metalle direkt, indem man sie in Phosphordampf oder Phosphorwasserstoffgas glüht, auch erzeugen sie sich durch Schmelzen von Phosphorsäure, Kohle und den betreffenden Metallen oder Metalloxyden. Leichter und energischer selbst unter Feuererscheinung vereinigen sich die Metalle beim Erhitzen mit Arsenik und Antimon. Die Arsenik- und Antimonmetalle besitzen alle Metallglanz. Beim Schmelzen und Glühen mit Kohle nehmen viele Metalle geringe Mengen Kohle auf, doch sind diese Verbindungen, so wichtig sie auch für einzelne Metalle sind, noch wenig erforscht; dasselbe gilt von den Verbindungen der Metalle mit Bor und Kiesel.

Eintheilung der Metalle. Man hat vielfach versucht, die mit Sicherheit bekannten 45 Elemente, welche man zu den Metallen zählt, nach ihrem chemischen Verhalten in verschiedene Gruppen zu classificiren, und hat hierbei entweder ihr Verhalten zum Sauerstoff, oder ihr Verhalten zum Wasser, oder ihr Verhalten zum Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium u. s. w. zu Grunde gelegt. Wir halten jedoch die Eintheilung für am geeignetsten, nach welcher die Metalle nach ihrer ganzen Aehnlichkeit und Verschiedenheit, nach ihrem Vorkommen, sowie nach der Uebereinstimmung in dem Verhalten ihrer wichtigsten Verbindungen, ihrer Oxyde, gruppirt sind, und theilen dem gemäß die sämmtlichen Metalle zunächst in 2 Abtheilungen: leichte Metalle und schwere Metalle. Jede dieser Abtheilungen zerfällt wieder in 3 Gruppen, die erstere umfaßt: a) die Metalle der Alkalien, b) die Metalle der alkalischen Erden und c) die Metalle der eigentlichen Erden; die der

letzteren begreift: a) die unedlen Metalle, b) die edlen Metalle und c) die vorzugsweise Säuren bildenden Metalle.

Die einzelnen Metalle gruppiren sich hiernach in der durch die nachstehende Tabelle ausgedrückten Reihenfolge, in welcher sie auch hier ihre Betrachtung finden sollen:

Leichte Metalle			Schwere Metalle		
1. Gruppe	2. Gruppe	3. Gruppe	4. Gruppe	5. Gruppe	6. Gruppe
Kalium	Barium	Aluminium	Eisen	Quecksilber	Osmium
Natrium	Strontium	Beryllium	Mangan	Silber	Chrom
Lithium	Calcium	Zirkonium	Kobalt	Gold	Uran
Ammonium	Magnesium	Thorium	Nickel	Platin	Wolfram
		Yttrium	Zink	Iridium	Molybdän
		Erbium	Kadmium	Palladium	Vanadin
		Terbium	Zinn	Rhodium	Titan
		Cerium	Wismuth	Ruthenium	Tantal
		Lanthan	Blei		Niobium
		Didym	Kupfer		Pelopium.

Erste Abtheilung.

1. Gruppe:

Metalle der Alkalien.

Kalium

Kalium K = 39 oder 490.

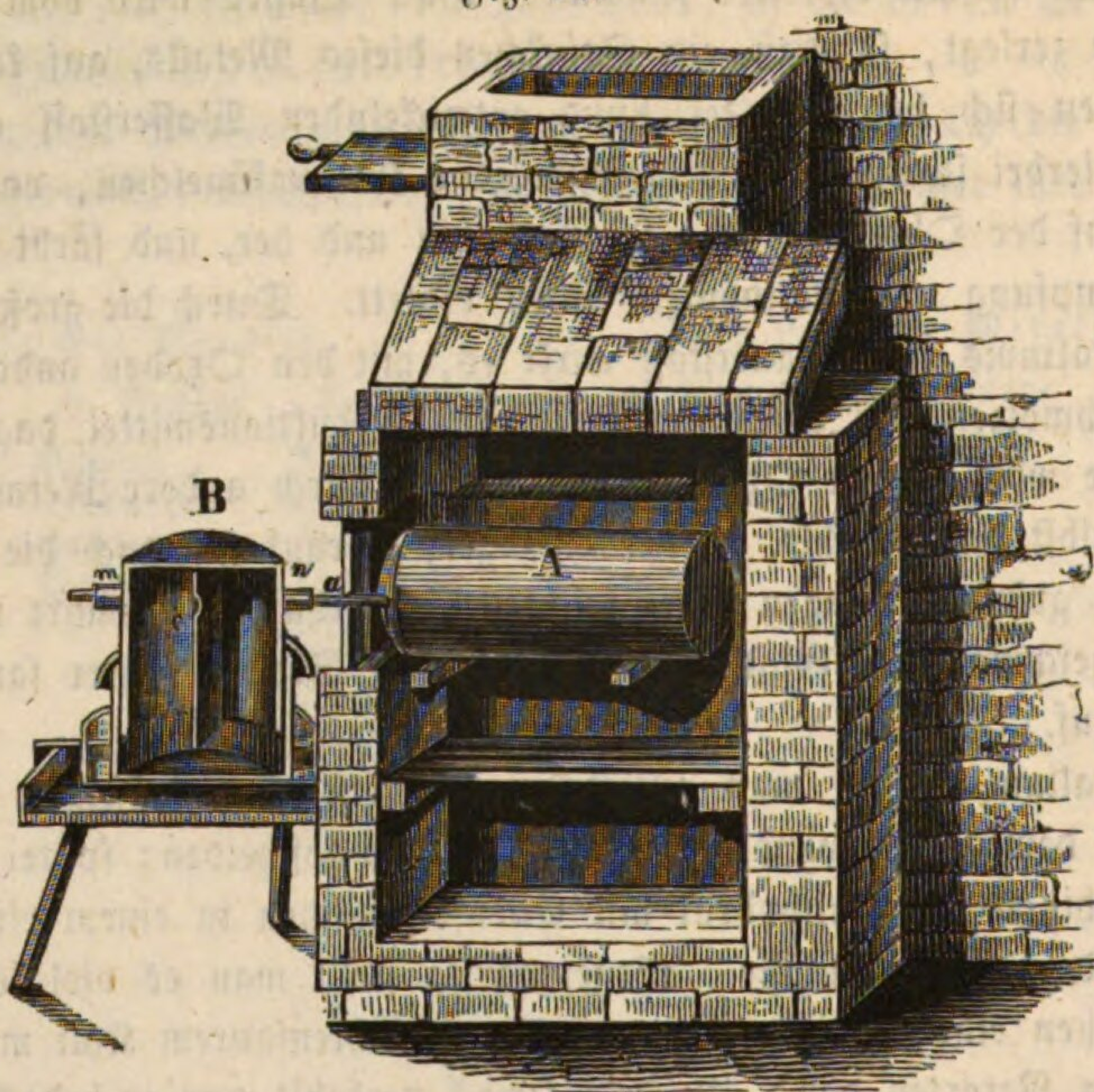
Das Kalium kommt in der Natur außerordentlich verbreitet vor, doch nie im gediegenen Zustand, sondern stets oxydirt an andere Körper, namentlich an Säuren gebunden. Als kieselsaures Kali bildet es einen wesentlichen Bestandtheil der verbreitetsten Gebirgsarten, so daß man überall in der Erde geringe Mengen von Kaliverbindungen antrifft. Die Pflanzen nehmen aus dem Boden die zu ihrer Entwickelung nöthigen Kalisalze auf, und sammeln dieselben in dem Maaße darin an, daß wir sie mit Vortheil aus der Asche vieler Pflanzen gewinnen.

Das Kalium ist auf den frischen Schnittflächen bläulich silberweiß und krystallinisch, von 0,865 spec. Gew. Bei 0° ist es hart und brüchig, bei gewöhnlicher Temperatur dagegen weich wie Wachs, bei 55° schmilzt es, in heller Rothglühhitze verwandelt es sich in einen grünlichen Dampf. An der Luft oxydirt sich das Kalium sehr rasch, es überzieht sich dabei mit einer grauen Haut, die bei noch längerem Liegen aufberstet und Feuchtigkeit anzieht. An der Luft er-

hitzt, verbrennt es mit violetter Flamme. Das Wasser wird vom Kalium auf das heftigste zerlegt, so daß ein Stückchen dieses Metalls, auf kaltes Wasser geworfen, den sich bei der Zersetzung entwickelnden Wasserstoff augenblicklich entzündet; hierbei schwimmt das geschmolzene Kaliumkügelchen, vom Gasstrom getrieben, auf der Oberfläche des Wassers hin und her, und färbt die Flamme durch Verdampfung von Kaliumoxyd schön violett. Durch die große Verwandtschaft des Kaliums zum Sauerstoff wirkt es, mit den Oxyden anderer Metalle zusammengeschmolzen, als eines der kräftigsten Reduktionsmittel, dagegen in der Weißglühhitze wird seinem Oxyd der Sauerstoff durch andere Metalle, als z. B. Eisen und selbst durch Kohle, wieder entzogen, worauf sich auch die Darstellung des Kaliums gründet. Wegen seiner leichten Oxydirbarkeit bewahrt man es entweder in zugeschmolzenen Glasröhren, oder unter Steinöl (einer sauerstofffreien Flüssigkeit) auf.

Das Kalium konnte man zuerst nur mittelst einer kräftigen galvanischen Batterie aus dem Kaliumoxydhydrat (Kalihydrat) abscheiden; später gelang dieses durch Erhitzen von Kalihydrat mit Eisenfeilspähnen in einem eisernen Flintenlauf, in der Weißglühhitze. Gegenwärtig stellt man es viel leichter durch heftiges Glühen eines innigen Gemenges von kohlensaurem Kali mit Kohle in schmiedeisernen Retorten dar. Zu dem Zweck verkohlt man in bedeckten Tiegeln rohen Weinstein (saures weinsteinsaures Kali): die Weinsteinsäure wird hierbei zersetzt, liefert neben andern Destillationsprodukten viel rückständige Kohle, welche mit dem zurückbleibenden kohlensauren Kali gemengt bleibt. Diese verkohlte Masse reibt man noch mit 1/4 Th. gröblich gepulverter Holzkohle zusammen und bringt sie in eine schmiedeiserne Retorte (wozu man allgemein die schmiedeisernen cylindrischen Flaschen verwendet, in welchen das Quecksilber gewöhnlich in den Handel kommt), die man vor jeder Destillation, um sie vor dem zu schnellen Durchbrennen zu schützen, mit einer Lage von feuerfestem Thon beschlägt. Ist die Retorte etwa bis zur Hälfte mit dem Gemenge gefüllt, so schraubt man in die Oeffnung ein Stück eines weiten Flintenlaufs ein, legt die Retorte A in der Weise, wie es Fig. 26 zeigt, in einen sehr gut ziehenden Windofen ein, welcher am besten mit einem Gemenge von harten Coaks und Holzkohlen geheizt wird. Das eiserne Rohr a ragt aus dem dünnern Theil der vorderen Wand hervor und mündet in eine kupferne Vorlage B. Diese besteht aus einem oberen und unteren Theil, welche gut in einander passen. Der obere Theil reicht ziemlich weit in den Untersatz ein und ist außerdem durch eine Scheidewand in zwei Fächer getheilt, zwischen welchen eine kleine Oeffnung c in der Richtung der beiden Tubus m und n die Communication vermittelt. Die Vorlage wird einige Zoll hoch mit Steinöl gefüllt und während der Destillation, durch Umgeben mit Eisstücken oder kaltem Wasser, sorgfältig kühl erhalten. Zu Anfang der Destillation entwickeln sich nur Kohlensäure und Kohlenoxydgas, welche aus den Oeffnungen m und einer seitlichen, in der Zeichnung nicht sichtbaren, entweichen und alle atmosphärische Luft aus der Vorlage verdrängen. Sobald als man beim Sehen in m, sich grüne Dämpfe in der Retorte entwickeln

Fig. 26.



sieht, beginnt die Destillation des Kaliums, welches sich in dem eisernen Rohr a, in der Form von kleinen Kügelchen, verdichtet, die in dem Steinöl der Vorlage sich ansammeln. Da sich in dem Rohre a häufig eine sehr feste Masse einer eigenthümlichen Verbindung von Kalium, Kohlenoxyd, Kohle u. s. w. ansetzt, die leicht eine Verstopfung von a herbei führt, so muß man von Zeit zu Zeit, durch m, c und n, in a ein scharfes eisernes Instrument einführen, um hierdurch die angesetzten Krusten loszubohren. In der Zwischenzeit hält man die Oeffnung n durch einen Kork verschlossen, so daß keine Luft unnöthig in die Vorlage eindringen kann und alle Gase durch die seitliche Oeffnung entweichen müssen. Die Destillation ist beendet, sobald aus dieser Oeffnung keine Gase mehr austreten.

Das unreine Kalium reinigt man von den mechanischen Einmengungen durch Schmelzen unter Steinöl und Pressen durch grobe Leinwand.

Kalium und Sauerstoff. Diese beiden Elemente vereinigen sich in zwei Verhältnissen mit einander und bilden ein Oxyd und ein Superoxyd.

Kaliumoxyd (Kali) KO = 47 oder 590. Dasselbe ist wasserfrei schwer darzustellen, am besten durch Verbrennen von Kalium in der gerade zureichenden Menge von reinem Sauerstoffgas, oder durch Glühen von 1 Aeq. Kaliumsuperoxyd mit 2 Aeq. Kalium in einer Atmosphäre von Stickgas. Es ist grauweiß, schwer schmelzbar, aber in sehr hoher Temperatur flüchtig. Zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und wirkt sehr ätzend; mit Wasser in Berührung gebracht, verbindet es sich unter Feuererscheinung damit und bildet das

Kalihydrat, (Aetzkali, Lapis causticus) KO . HO = 56,2 oder 702. In dieser Verbindung wird das Kali stets erhalten, wenn man es aus seinen Salzen abscheidet. Man stellt es aus dem kohlensauren Kali dar, indem man dasselbe in 10 Th. Wasser auflöst, die klare Lösung in eisernen Gefäßen zum Sieden erhitzt und so lange gelöschten Kalk zusetzt, bis eine Probe der klaren Flüssigkeit zu einer Säure gegossen, nicht mehr aufbraust. Der Kalk entzieht während des Kochens dem kohlensauren Kali die Kohlensäure, und verwandelt sich in unlöslichen kohlensauren Kalk. Man läßt die Flüssigkeit (Kalilauge) sich klar absetzen und bewahrt sie in gut schließenden Gefäßen auf. Der Kalk entzieht auch schon in der Kälte einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali die Kohlensäure, so daß man im Großen zu manchem technischen Zwecke das Kaustischmachen der Kalilauge in der Kälte bewirkt, nur ist dann längere Zeit und ein öfteres Umrühren der Flüssigkeit erforderlich. Um festes Kalihydrat darzustellen, braucht man nur diese Lauge unter fortwährendem Sieden abzudampfen und später bis zum Schmelzen zu erhitzen, worauf das Kali beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt. Da zu seiner Anwendung in der Medicin die Stangenform am bequemsten ist, so wird es zu diesem Zweck nochmals geschmolzen und glühend in eiserne Formen gegossen. Sowohl die Beimengungen des gewöhnlichen kohlensauren Kalis, als auch der Umstand, daß die Kalilauge beim Eindampfen wieder kleine Mengen Kohlensäure aus der Luft anzieht, erfordern, daß das im Handel vorkommende Aetzkali zu chemischen Zwecken meist noch einer weiteren Reinigung unterworfen wird, oder man muß solches eigens aus reinem kohlensaurem Kali und Kalk, welcher durch Brennen von reinem weißen Marmor erhalten ist, darstellen. Das käufliche Kali reinigt man am besten durch Auflösen in erwärmtem starkem Alkohol, wobei sich das Kalihydrat auflöst, während die meisten fremden Salze, namentlich: kieselsaures - schwefelsaures Kali und Chlorkalium ungelöst zurückbleiben. Enthielt das Kali auch viel Kohlensäure, so bildet sich auf dem Boden des Gefäßes eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali in Wasser. Man nimmt die alkoholische Flüssigkeit nach dem Klären von der unteren Schichte mittelst eines Hebers ab und dampft sie in einer, etwas siedendes Wasser enthaltenden Silberschaale ab; ohne diese kleine Vorsicht bräunt sich leicht die Lösung durch Zersetzung von etwas Alkohol. Nach dem Schmelzen im Silbertiegel ist das Kalihydrat vollständig rein. In diesem Zustand ist es ein weißer krystallinischer Körper von dem spec. Gew. 2,1. Es schmilzt in der Rothglühhitze und verflüchtigt sich in der Weißglühhitze langsam, aber ohne Zersetzung; sein Hydratwasser wird nur bei seiner Verbindung mit Säuren abgeschieden. An der Luft zieht es stark Kohlensäure und Feuchtigkeit an, wodurch es allmälig zerfließt. Es greift die Thierstoffe, namentlich die Hornsubstanz, stark an und löst sie auf; hierauf gründet sich besonders seine Anwendung in der Chirurgie. Selbst in den verdünntesten Lösungen hat es noch einen stark alkalischen laugenhaften Geschmack und färbt das rothe Lackmuspapier blau, das Curcumagelb braun. Es ist die stärkste aller Basen und scheidet daher alle übrigen aus ihren Verbindungen ab.

Kaliumsuperoxyd, KO_3 = 63 oder 790. Es bildet sich durch Verbrennen von Kalium in überschüssigem Sauerstoffgas, auch durch längeres Schmelzen von Kalihydrat an der Luft. Es ist eine feste gelbliche Masse, gibt leicht 2 Aeq. Sauerstoff an andere Körper ab und zerfällt schon mit Wasser zusammengebracht in Sauerstoffgas und Kalihydrat.

Kalium und Schwefel. Beide haben große Verwandtschaft zu einander; zusammengeschmolzen vereinigen sie sich unter Feuererscheinung. Man unterscheidet gewöhnlich 5 Schwefelungsstufen des Kaliums, nämlich: Einfach-Schwefelkalium KS, Zweifach-Schwefelkalium KS_2, Dreifach-Schwefelkalium KS_3, Vierfach-Schwefelkalium KS_4 und Fünffach-Schwefelkalium KS_5. Die wichtigsten dieser Verbindungen sind das Einfach- und das Fünffach-Schwefelkalium.

Einfach-Schwefelkalium, KS = 55 oder 690. Es bildet sich durch Glühen von schwefelsaurem Kali mit Kohle (am besten mit Kienruß). Wendet man hiebei einen Ueberschuß von Kohle an, so daß die einzelnen Theilchen des Schwefelkaliums nicht zusammen backen, sondern sehr vertheilt sind, so entzündet sich dasselbe, sobald es mit der Luft in Berührung kommt, von selbst. Wegen dieser Eigenschaft hat man dieses Gemenge von Kohle und Schwefelkalium Pyrophor benannt. — Reiner erhält man diese Verbindung dadurch, daß man verdünnte Kalilauge mit Schwefelwasserstoff sättigt, und dann zu dieser Lösung ein gleiches Volum derselben Lauge mischt. Durch das Sättigen mit Schwefelwasserstoff bildet sich Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, welches sich mit der andern Hälfte Kalilauge zu Einfach-Schwefelkalium und Wasser umsetzt. KS . HS + KO = 2 KS + HO. Durch Eindampfen gewinnt man diese Schwefelungsstufe des Kaliums als eine farblose krystallinische Masse.

Aus diesem Schwefelkalium kann man die übrigen Schwefelungsstufen des Kaliums leicht erhalten, indem man es mit 1, 2, 3 oder 4 Aeq. Schwefel zusammenschmilzt. Auch erhält man einige derselben, neben unterschwefligsaurem Kali, durch direktes Zusammenschmelzen von kohlensaurem Kali und Schwefel, oder dadurch, daß man über glühendes kohlensaures oder schwefelsaures Kali, Schwefelkohlenstoffdampf leitet.

Fünffach-Schwefelkalium, KS_5 = 119 oder 1490. Dasselbe bildet sich leicht durch Erhitzen einer der niederen Schwefelungsstufen des Kaliums mit Schwefel. Gemengt mit unterschwefligsaurem und schwefelsaurem Kali erhält man es durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen kohlensaurem Kali und Schwefel (Schwefelleber). Durch Digeriren mit Alkohol erhält man dasselbe aus der geschmolzenen Masse rein, indem die beiden Kalisalze in Alkohol unlöslich sind. Wird bei dem Schmelzen Kohlenpulver zugesetzt, so enthält die rothgeglühte Masse neben Kohle nur Fünffach-Schwefelkalium. Auch auf nassem Weg bildet es sich beim Kochen von Kalilauge mit Schwefel. In geschmolzenem Zustand bildet es eine rothbraune, leicht lösliche, an der Luft zerfließliche Masse, die sich mit gelber Farbe in Wasser löst und

stark nach Schwefelwasserstoff riecht, welches Gas, Säuren in großer Menge unter Ausscheidung von weißem pulverförmigem Schwefel (Schwefelmilch), daraus entwickeln.

Das Einfach-Schwefelkalium bildet mit den electronegativen Schwefelmetallen viele Schwefelsalze, von denen das oben erwähnte Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium und das Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium (Kalium sulfo carbonat) die wichtigsten sind. Letzteres erhält man als ein krystallinisches Salz, durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von Einfach-Schwefelkalium mit Schwefelkohlenstoff.

Selén und Tellur verhalten sich gegen Kalium ähnlich dem Schwefel. Phosphor, Arsenik und Antimon vereinigen sich ebenfalls leicht mit dem Kalium. Phosphorkalium und Arsenikkalium sind braune Massen, die in Wasser gebracht, Phosphorwasserstoff und Arsenikwasserstoff entwickeln. Das Antimonkalium ist metallglänzend und entwickelt mit Wasser reines Wasserstoffgas, unter Abscheidung von Antimon.

Haloidsalze.

Chlorkalium (Digestivsalz) KCl = 74,7 oder 934, in 100 Th. 52,47 K und 47,53 Cl. Das Chlor geht nur diese eine Verbindung mit Kalium ein, die leicht direkt gebildet werden kann. Es kommt in der Natur in ziemlicher Verbreitung vor, doch in viel untergeordneterer Menge, als das ihm so ähnliche Chlornatrium. Es ist ein farbloses in Würfeln krystallisirendes Salz, das sich in 3 Th. kaltem und in 2 Th. heißem Wasser auflöst, es schmeckt wie Kochsalz, schmilzt in der Glühhitze und ist in noch höherer Temperatur unzersetzt flüchtig. Da es mancherlei technische Anwendungen hat, so wird es im Großen gewonnen, theils als Nebenprodukt, so in Salinen, bei der Bereitung des chlorsauren Kalis, aus der Mutterlauge der Seifen (Seifensiederfluß), bei der Fabrikation der Weinsteinsäure, der Reinigung des Salpeters u. s. w., theils aber auch direkt, so in Frankreich aus der Varec-Soda (Asche verschiedener Seepflanzen), die bis zu 30% davon enthält.

Jodkalium KJ = 165 oder 2069. Ist ein dem vorigen ähnliches Salz, von scharfem Geschmack, in Wasser und Weingeist löslich; aus der Luft zieht es etwas Feuchtigkeit an, ohne jedoch zu zerfließen; es ist schmelzbar und schon in der Rothglühhitze flüchtig. Es ist in fast allen Meerpflanzen enthalten und daher auch in ziemlicher Menge in der aus diesen, durch Einäschern erhaltenen Varec-Soda, aus der es wohl durch einen weitläufigen Auslaugungs- und Krystallisationsprozeß rein erhalten werden kann; doch stellt man es gewöhnlich direkt dar, indem man entweder kohlensaures Kali mit Jodwasserstoffsäure neutralisirt, oder so lange Jod in einer Lösung von Kalihydrat oder kohlensaurem Kali auflöst, bis die Lauge beginnt bräunlich zu werden. Hierbei bildet sich Jodkalium und etwas jodsaures Kali. Durch Eindampfen dieser

Lauge und Glühen der Salzmasse mit etwas Kohlenpulver, wobei das jodsaure Kali unter Sauerstoffabgabe in Jodkalium umgewandelt wird, und Auflösen der erkalteten Masse in warmem Wasser und Krystallisirenlassen erhält man es rein.

Bromkalium und Fluorkalium sind den beiden vorigen Salzen ganz analoge Verbindungen. Kieselfluorkalium ist ein weißes schwer lösliches Pulver.

Cyankalium KCy = 65 oder 815. Das reine Salz ist farblos und krystallisirt in Würfeln oder Octaëdern, läßt sich ohne Zersetzung leicht schmelzen, schmeckt und riecht stark nach Blausäure und wirkt giftig. In Wasser ist es leicht löslich; die Lösung reagirt alkalisch und wird beim längeren Aufbewahren leicht braun, indem sie sich zersetzt. Kocht man seine Auflösung in Wasser, so wird es in Ammoniak und ameisensaures Kali zersetzt. Es bildet sich durch Verbrennen von Kalium in Cyangas, unrein durch Glühen von Kalium oder Kalihydrat oder kohlensaurem Kali mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen, ebenso beim Glühen von Alkalien mit Kohle unter dem Einfluß der atmosphärischen Luft. Reiner erhält man es durch Schmelzen des Kaliumeisencyanürs (gelbes Blutlaugensalz), welches hierbei in Cyankalium und eine unlösliche Verbindung von Eisen und Kohle zerfällt, welche Verbindung beim Auslaugen mit Wasser zurückbleibt. Da gegenwärtig das Cyankalium vielfach als Lösungsmittel der Cyanverbindungen der edlen Metalle, behufs der galvanischen Versilberung und Vergoldung, angewandt wird, so stellt man ein mit kohlensaurem und cyansaurem Kali gemengtes Cyankalium, durch Zusammenschmelzen von 8 Th. gepulvertem trockenem Kaliumeisencyanür, mit 3 Th. trockenem kohlensaurem Kali dar. Man trägt das Gemenge am besten nach und nach in einen rothglühenden eisernen Tiegel ein, rührt die geschmolzene Masse um, läßt das ausgeschiedene Eisen sich absetzen und gießt das weiße Salz auf ein kaltes Blech aus. $2\,(2\,KCy\,.\,FeCy) + 2\,KO\,.\,CO_2 = 5\,\dot{K}Cy + KO\,.\,CyO + 2\,Fe + 2\,CO_2$.

Sauerstoffsalze.

Einfach (neutrales) **kohlensaures Kali**, $KO\,.\,CO_2 = 69$ oder 865, in 100 Th. 68,2 K und 31,8 CO_2. Es bildet gewöhnlich eine weiße unkrystallisirte Masse, von stark alkalischem Geschmack, die aus der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und allmälig zerfließt. Seine Lösung reagirt stark alkalisch. — Die größte Menge dieses Salzes wird aus der Asche der Pflanzen dargestellt, welche einen großen Theil des im Safte der Pflanzen an organische Säuren gebundenen Kaligehalts, nach dem Verkohlen, in dieser Verbindung enthält (vergl. S. 156). Außerdem befinden sich in den Pflanzenaschen aber noch eine Menge anderer Salze, als: schwefelsaures Kali, Chlorkalium, Chlornatrium, phosphorsaurer Kalk, phosphorsaure Magnesia, kieselsaures Kali, kieselsaure Thonerde, sowie Manganoxydul und Eisenoxyd, welche zum großen Theil, beim Auslaugen der Asche mit Wasser, ebenfalls mit in Lösung kommen. Durch Eindampfen und Calciniren der Holzaschenlauge wird daher nur ein sehr unreines kohlen-

saures Kali, welches höchstens 50% kohlensaures Kali enthält, und im Handel den Namen Potasche führt, erhalten. Aus der rohen Potasche stellt man ein reineres Salz (gereinigte Potasche) durch Behandlung mit ihrem gleichen Gewichte kalten Wassers dar, welches bei längerem Stehen und Umrühren darin vorzugsweise nur das kohlensaure Kali auflöst und, nach dem Abfiltriren und raschem Eindampfen, ziemlich reines kohlensaures Kali, als kleine weiße Krystalle ausscheidet. Viel reiner gewinnt man dieses Salz durch Verkohlen von gereinigtem Weinstein (saures weinsaures Kali) in einem eisernen Tiegel, oder durch Verpuffen von 1 Th. Weinstein mit 2 Th. gereinigtem Salpeter, in einem glühenden eisernen Tiegel. Während im ersten Falle ein schwarzes Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali als Rückstand im Tiegel bleibt, ist hier der Rückstand weiß (weißer Fluß), indem der Sauerstoff der Salpetersäure die Kohle vollständig verbrennt. So bequem diese Darstellung ist, so enthält doch das nach der letzten Art erzeugte kohlensaure Kali, bei einem Ueberschuß von Salpeter, stets eine kleine Menge salpetrigsaures Kali, und bei einem Mangel an Salpeter, Kohle und Spuren von Cyankalium. Glüht man 2 Th. Weinstein mit 1 Th. Salpeter, so erhält man einen schwarzen Rückstand (schwarzer Fluß), den man häufig beim Schmelzen und Reduciren von Metallen zusetzt.

Zweifach (saures) **kohlensaures Kali,** $KO . 2\,CO_2 + HO$ = 100 oder 1252,5 bildet sich aus dem vorhergehenden durch Sättigen dessen concentrirten Lösung mit Kohlensäure. Da dasselbe viel schwerer löslich ist, als das neutrale kohlensaure Kali, so scheidet es sich in säulenförmigen Krystallen aus. Auch kann es dargestellt werden durch mäßiges Erwärmen einer Lösung von neutralem kohlensaurem Kali, mit kohlensaurem Ammoniak. Das Ammoniak entweicht und gibt seine Kohlensäure alle an das Kalisalz ab. Seine Lösung reagirt noch schwach alkalisch. Erwärmt man es über einen gewissen Grad hinaus, so verliert es Kohlensäure und verwandelt sich zunächst in anderthalb kohlensaures Kali, und bei fortgesetztem Erhitzen wieder in das neutrale Salz.

Salpetersaures Kali — Salpeter, $KO . NO_5$ = 101 oder 1265, in 100 Th. 46,46 KO und 53,54 NO_5. Der Salpeter kommt in einzelnen Ländern (Aegypten, Tibet, Ostindien, Ungarn, Südamerika) in großer Menge fertig gebildet vor. Er wittert hier nach der nassen Jahreszeit beim Verdunsten des Wassers auf dem Boden als weiße Salzmasse aus. Durch Auslaugen dieser obersten Schichten und Verdunstenlassen der erhaltenen Lauge, wobei der Salpeter in langen säulenförmigen Krystallen anschießt, gewinnt man den im Handel vorkommenden rohen Salpeter. Außerdem stellt man ihn in beträchtlicher Menge künstlich dar, indem man entweder das ebenfalls in der Natur fertig gebildet vorkommende salpetersaure Natron mit einem Kalisalz zersetzt; oder ihn in den sog. Salpeterplantagen erzeugt. Diese sind nämlich ebene warm gelegene Plätze, auf denen man leicht faulende, stickstoffhaltige Substanzen, mit lockerer kalk- und kalihaltiger Erde mengt, in Haufen schichtet und sie

während der Sommermonate häufig mit Urin begießt. Diese gehen durch die Sommerwärme schnell in Fäulniß über und entwickeln dabei reichlich Ammoniak. Dieses oxydirt sich, unter dem Einfluß der alkalischen Basen, im statu nascenti größtentheils zu Salpetersäure, welche nun mit den Basen in Verbindung tritt. Hat man die Salpeterwände mehreremale umgegraben und aufgelockert, und ist die Salpeterbildung nach vielen Monaten beendet, so laugt man dieselben aus. Der kleinste Theil der gebildeten Salpetersäure ist darin an Kali gebunden, der größte Theil an Kalk und Magnesia, welche Salze daher auch vorzugsweise neben noch einigen andern als Chlornatrium und Chlorcalcium in der Lauge enthalten sind. Man versetzt deßhalb die Lauge mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Kali, wodurch sie unlöslichen kohlensauren oder schwefelsauren Kalk abscheidet, den man abfiltrirt. — Einfacher erreicht man diesen Zweck dadurch, daß man die rohe Lauge durch Holzasche filtrirt, deren reichlicher Gehalt an den genannten Salzen dieselbe Zersetzung des Kalksalpeters bewirkt. Die klare Lauge wird in großen Siedpfannen abgedampft und beim Erkalten der Salpeter durch Krystallisation gewonnen. Die vielen fremden Bestandtheile des rohen Salpeters namentlich ein großer Gehalt an Kochsalz (Chlornatrium) machen für die meisten Zwecke eine weitere Reinigung nöthig. Diese besteht einfach in einem Auflösen in siedendem Wasser, und gründet sich darauf, daß der Salpeter darin ungleich löslicher ist, als in kaltem Wasser, während das Kochsalz fast gleich löslich in kaltem und warmem Wasser ist. Wendet man daher zur Lösung nur gerade so viel Wasser an, als die Lösung des Salpeters erfordert, so bleibt der größte Theil des Kochsalzes ungelöst, und damit auch hiervon beim Krystallisiren sich Nichts mit ausscheidet, versetzt man die abgelassene siedende Lösung noch mit einem gleichen Antheil kalten Wassers; hierdurch ist dann jedenfalls mehr Wasser vorhanden, als das noch anwesende Kochsalz zur Lösung bedarf, während der größte Theil des Salpeters heraus krystallisirt. Da die Flüssigkeit hierbei fortwährend bewegt wird, so erhält man den Salpeter als ein feines Krystallmehl, aus welchem man die Mutterlauge durch eine reine concentrirte Salpeterlösung verdrängt. — Der reine Salpeter krystallisirt in großen säulenförmigen meistens hohlen Krystallen; besitzt einen eigenthümlichen kühlenden Geschmack. In Alkohol ist er fast unlöslich, 100 Th. Wasser von 0° lösen 13 Th. davon auf, während 100 Th. kochendes Wasser 250 Th. lösen. Er schmilzt in der Glühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen krystallinischen Masse. In höherer Temperatur entwickelt er erst Sauerstoff und später auch Stickstoff. Oxydirbare Körper mit Salpeter geschmolzen werden leicht oxydirt, selbst Gold und Platin widerstehen dieser Wirkung nicht. Leicht verbrennliche Körper, mit Salpeter zusammen erhitzt, verpuffen heftig; hierauf gründet sich seine ausgedehnte Anwendung zu den wichtigsten explodirenden Gemengen, so zum Knallpulver und Schießpulver. Ersteres besteht aus 3 Th. Salpeter, 2 Th. kohlensaurem Kali und 1 Th. Schwefel. Erhitzt man dieses Gemenge, so entsteht Schwefelkalium, das sich bei steigender Temperatur plötzlich auf Kosten des Salpeters zu schwefelsaurem Kali oxydirt, wodurch der Stickstoff mit heftiger Ex-

plosion entweicht. Das Schießpulver nähert sich in seiner Zusammensetzung sehr dem Verhältniß von 1 Aeq. Salpeter, 1 Aeq. Schwefel und 3 Aeq. Kohle, oder in 100 Th. ausgedrückt, 75 Salpeter, 12 Schwefel und 13 Kohle. Die beim Verbrennen desselben stattfindende Zersetzung kann man in folgende Gleichung fassen: $KO.NO_5 + S + 3C = KS + N + 3CO_2$. Das ordinäre oder Sprengpulver enthält auf die gleichen Mengen Salpeter und Schwefel, die doppelte Menge Kohle, so daß seine Zusammensetzung und Zersetzung sich so ausdrückt: $KO.NO_5 + S + 6C = KS + N + 6CO$. Es bildet sich hierbei zwar nur Kohlenoxydgas, aber nahezu ein doppelt so großes Volum Gas, als bei dem Jagdpulver. Der zum Schießpulver verwandte Salpeter muß vollständig raffinirt sein, und darf namentlich kein Kochsalz und kein salpetersaures Natron enthalten, ersteres veranlaßt Schwerentzündlichkeit, letzteres macht das Pulver leicht feucht. — Außerdem findet der Salpeter noch in der Schwefelsäure- und der Salpetersäurefabrikation die ausgedehnteste Anwendung.

Einfach schwefelsaures Kali (neutrales) $KO.SO_3 = 87$ oder 1090, in 100 Th. 54,12 KO und 45,88 SO_3 krystallisirt in farblosen, harten, wasserfreien geraden rhombischen Prismen, schmeckt salzig bitter, löst sich in 12 Th. kaltem und 4 Th. kochendem Wasser, in Alkohol ist es unlöslich, in der Rothglühhitze schmilzt es ohne Zersetzung. Es findet sich fertig gebildet in der Natur, besonders in Lösung in vielen Mineralquellen, im Meerwasser, in den Pflanzen u. s. w. Es wird nicht extra dargestellt, sondern bei vielen chemischen Operationen in hinreichender Menge als Nebenprodukt gewonnen, so bei der Darstellung der Salpetersäure, der Potasche, der Fabrikation der engl. Schwefelsäure, der Magnesia (Zerlegung der schwefelsauren Magnesia mittelst kohlensaurem Kali) u. s. w. Seine Anwendung ist viel beschränkter, als die der vorhergehenden Kalisalze; die vorzüglichste ist zur Darstellung des Alauns.

Doppeltschwefelsaures Kali (saures) $KO.2SO_3 + HO = 136$ oder 1702,5. Dieses wird ebenfalls als Nebenprodukt bei der Darstellung der farblosen Salpetersäure erhalten. Man stellt es einfach durch Zumischen von Schwefelsäure zu dem neutralen Salze dar. Soll es krystallisirt erhalten werden, so muß Schwefelsäure im Ueberschuß vorhanden sein, damit es nicht durch zuerst auskrystallisirendes neutrales schwefelsaures Kali verunreinigt wird. Es schmilzt bei 200°, verliert aber erst in der Glühhitze sein Wasser und die Hälfte der Säure, durch Alkohol zerfällt es in freie Säure und neutrales Salz. Es ist in 2 Th. kaltem und $^1/_2$ Th. heißem Wasser löslich.

Chlorsaures Kali $KO.ClO_5 = 122,5$ oder 1534. Dieses ist ein schönes weißes Salz, welches meistens in der Form von perlmutterglänzenden Tafeln, oft aber auch als rhombische Säule erhalten wird. Schmeckt ähnlich dem Salpeter, ist in 32 Th. kaltem und in 2 Th. kochendem Wasser löslich. — Alkohol löst nur geringe Mengen davon auf. Seine Auflösung reagirt neutral. Es schmilzt bei beginnender Glühhitze und zersetzt sich in Chlorkalium und freien Sauerstoff (v. S. 57). Es ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel; gepul-

vert auf glühende Kohlen gebracht, verpufft es; mit leicht oxydirbaren Körpern, wie Schwefel, Kohle, Zucker, Schwefelantimon u. dgl. bildet es stark explodirende Gemenge, die sich meist schon durch Schlag oder Reibung entzünden. Ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Schwefel mit Schwefelsäure befeuchtet, entzündet sich, eine Eigenschaft, die man früher für Feuerzeuge benutzte. Auch wendet man derartige Gemenge, entweder für sich allein, oder in Verbindung mit Knallquecksilber häufig zur Füllung der Zündhütchen für größere Percussionsgewehre und Kanonen an. — Das chlorsaure Kali bildet sich beim Sättigen von Kalilauge, oder einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali, mit Chlorgas; es geht hierbei folgende Zersetzung vor sich: $6 KO + 6 Cl = KO . ClO_5 + 5 KCl$. Es bilden sich also für je 1 Aeq. $KO . ClO_5$, 5 Aeq. KCl. Da hierdurch ein großer Verlust an Kali stattfindet, so ersetzt man vortheilhaft diese 5 Aeq. Kali durch Kalk, wobei dann, neben dem chlorsauren Kali, 5 Aeq. Chlorcalcium gebildet werden. Sehr wesentlich wird die Darstellung abgekürzt, wenn man Chlorkalium mit einer entsprechenden Menge des im Handel vorkommenden Chlorkalks mischt, und nun die Sättigung mit Chlor vollendet. Es enthält nämlich der Chlorkalk schon eine niedere Oxydationsstufe des Chlors, die sich bei diesem Prozeß ohnehin zunächst bildet und welche hier dann gleich von dem Kalk an das Kali übertragen wird. Wendet man kohlensaures Kali an, so entweicht die Kohlensäure, und die Flüssigkeit enthält besonders bei größerer Verdünnung, neben dem sich zunächst bildenden unterchlorigsauren Kali, viel freies Chlor, welche Körper dieser Flüssigkeit eine große Bleichkraft verleihen, sie ist unter dem Namen Javelle'sche Lauge bekannt.

Kieselsaures Kali (Wasserglas) $KO . 2 SiO_3$. Das Kali hat sehr große Verwandtschaft zur Kieselsäure. In der Schmelzhitze vereinigen sie sich leicht und in jedem Verhältniß. Die Kieselsäure treibt hierbei aus den meisten Kalisalzen die andern Säuren aus, selbst die wässerige Lösung von Kali und kohlensaurem Kali löst in der Siedhitze Kieselerde auf, so daß Glas- und Porzellangefäße stark durch kochende Kalilauge angegriffen werden. Diese Verbindung erhält man durch Zusammenschmelzen von 3 Th. Quarz, 2 Th. kohlensaurem Kali und $\frac{1}{4}$ Th. Kohlenpulver. Es bildet ein durchsichtiges Glas, das aber fein gepulvert sich in siedendem Wasser löst; beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer dicken Gallerte, die zu einer glänzenden glasigen Masse eintrocknet, so daß sie als Bindemittel für Farbstoffe u. s. w. dienen kann. Durch die Feuerbeständigkeit des Wasserglases werden organische Körper, als Papier, Leinwand u. dgl., welche damit getränkt sind, unverbrennlich, d. h. sie verkohlen wohl im Feuer, ohne aber selbst mit Flamme zu brennen, oder die Verbrennung fortpflanzen zu können. Die wässerige Lösung des Wasserglases, welche stark alkalisch reagirt, wird durch fast alle Säuren zersetzt, so daß sich Kieselerde ausscheidet.

Kennzeichen der Kalisalze.

Dieselben sind, die mit gefärbten Säuren ausgenommen, farblos, sie enthalten nur selten Krystallwasser, und sind alle mehr oder weniger in Wasser löslich, viele auch in Weingeist; sie werden in ihrer Lösung, wie auch die Salze der übrigen Alkalien, nicht durch kohlensaure Alkalien getrübt. Charakteristisch ist für sie der gelbe Niederschlag, welchen Platinchlorid in ihren nicht zu verdünnten Lösungen bildet; derselbe erscheint auch bei großer Verdünnung nach Zusatz von Alkohol. In mäßig verdünnten Lösungen erzeugen nach einiger Zeit Weinsteinsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Ueberchlorsäure und schwefelsaure Thonerde krystallinische Niederschläge. Mischt man Alkohol mit einer kleinen Menge einer ziemlich concentrirten Kalisalzlösung, so verbrennt er angezündet (bei Abwesenheit von Natronsalzen) mit violetter Flamme; ebenso wird die äußere Löthrohrflamme durch Kalisalze violett gefärbt. —

Schon im Alterthume waren viele der wichtigsten Kaliverbindungen, namentlich die Potasche und der Salpeter, bekannt, welche jedoch auch häufig verwechselt wurden, und oft beide den Namen nitrum führten. Auch das Aetzkali und die Aetzlauge wurden schon im 13. Jahrhundert benutzt, doch kannte man dieses nur im wasserhaltigen Zustand. Das Kali hielt man wie alle Oxyde der Metalle der Alkalien und der Erden, selbst zu Anfang dieses Jahrhunderts noch, für einfache Körper, bis es 1807 dem berühmten englischen Chemiker H. Davy gelang, viele dieser Metalle mittelst der galvanischen Batterie zu isoliren. Der Name Kali soll aus dem Arabischen und Hebräischen abstammen und von den Worten Kalaja und Kalah — brennen —, die auf die Gewinnung der Potasche hinweisen, abgeleitet sein.

Natrium

Natrium Na = 23 oder 287.

Das Natrium kommt wie das Kalium sehr verbreitet, aber auch stets an andere Körper gebunden, in der Natur vor. In Verbindung mit Kieselerde und Thonerde bildet es einen Bestandtheil vieler krystallinischen Gebirgsarten. Mit dem Chlor bildet es Kochsalz, Steinsalz, Seesalz, welches in allen Gewässern, namentlich im Meerwasser, in ganz unbegrenzter Menge vorkommt. In derselben Verbindung findet es sich auch in dem Safte der Pflanzen und in vielen thierischen Flüssigkeiten.

Das Natrium steht sowohl in seinen physikalischen als chemischen Eigenschaften dem Kalium sehr nahe, und selbst die entsprechenden Verbindungen dieser beiden Metalle zeigen vielfach die größte Analogie. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur weich, so daß es sich leicht schneiden läßt, auf den frischen

Schnittflächen ist es silberweiß, überzieht sich aber schnell mit einer grauen Haut; man muß es deßhalb ebenfalls unter Steinöl oder in zugeschmolzenen Glasgefäßen aufbewahren. Es kann in Würfelform krystallisirt erhalten werden, sein spec. Gew. ist 0,97; bei 90° schmilzt es, entzündet sich und verbrennt mit gelber Flamme. Das Wasser zersetzt es bei jeder Temperatur. Auf kaltem Wasser entzündet sich das Natrium nicht wie das Kalium, wohl aber auf ungefähr 50 bis 60° warmem Wasser. Das Natriumoxyd, welches sich hierbei bildet, löst sich sofort im Wasser auf. Das Natrium wird auf dieselbe Weise wie das Kalium dargestellt, und da es schon bei niedrigerer Temperatur als das Kalium flüchtig ist, so geht seine Darstellung leichter und schneller von Statten.

Natrium und Sauerstoff. Das Natrium hat, wie das Kalium, zwei Oxydationsstufen, welche sich auch auf gleiche Weise wie jene bilden. Das Natriumsuperoxyd ist jedoch anders zusammengesetzt: es enthält nur 2 Aeq. Sauerstoff = NaO_2. Das Natriumoxyd (Natron) ist eine starke Salzbasis und vereinigt sich mit den meisten Säuren.

Natriumoxydhydrat (Natronhydrat, Aetznatron) NaO . HO = 40 oder 499,7. Es gleicht in jeder Beziehung dem Kalihydrat, und wird auch auf dieselbe Weise bereitet, und fast zu denselben Zwecken angewendet. Da das kohlensaure Natron viel leichter rein darzustellen ist, als das kohlensaure Kali, so ist auch das Aetznatron leichter vollständig rein zu erhalten. Seine Lösung ist weniger ätzend, als die des Kalis. Es zieht ebenfalls Feuchtigkeit und Kohlensäure aus der Luft an. Da das kohlensaure Natron an der Luft vollständig eintrocknet, so wird das Anfangs feucht gewordene Aetznatron später durch die Kohlensäureaufnahme wieder fest.

Zum Schwefel, Phosphor, Arsenik u. s. w. verhält sich das Natrium ganz wie das Kalium.

Haloidsalze.

Chlornatrium (Kochsalz, Steinsalz, Seesalz) NaCl = 58,5 oder 731, in 100 Th. 39,29 Na und 60,71 Cl. Dieses so sehr verbreitete und so wichtige Salz wird in ungeheuren Quantitäten gewonnen. Das Steinsalz, welches in vielen Gegenden als förmliche Gebirgslager, Salzstöcke, die oft eine Ausdehnung von mehreren Quadratmeilen erreichen, auftritt, ist selten so rein, daß es sofort, wie es durch den Bergbau gewonnen wird, Verwendung finden könnte. Man löst deßhalb das Steinsalz in großen Bassins in Wasser auf, wobei die mechanischen Verunreinigungen, als Thon, Gyps, Eisenoxyd, Kalk u. s. w. zurückbleiben; die concentrirte klare Lösung dampft man dann in großen, riesenhaften Pfannen ein, wobei das Kochsalz sich in den bekannten hohlen Pyramiden, welche Aggregate kleiner Würfel sind, ausscheidet, die einige Zeit auf der Oberfläche der Salzlösung schwimmen, bis sie zu schwer werden und zu Boden fallen. Haben sich größere Massen dieser Kochsalzkrystalle am

Boden der Pfanne angesammelt, so schöpft man dasselbe mit eisernen Schaufeln heraus, läßt in spitzen Körben die noch dazwischen befindliche Mutterlauge abtropfen, und trocknet in mäßig geheizten Trockenstuben das Salz vollständig aus. — Die wenigsten Salzquellen (Soolquellen), sowie auch das Meerwasser, enthalten eine so hinreichende Menge Kochsalz, als daß es vortheilhaft wäre, aus ihnen direkt durch Abdampfen das Salz zu gewinnen. Man sucht deßhalb diese verdünnte Lösung durch Verdunstung an der Luft zu concentriren. Hierzu benutzt man auf den Salinen ganz allgemein die sog. Gradirwerke. Es sind dies große wandförmige, von Balken gezimmerte Gebäude, die zur Basis, so wie zur Bedachung, flache hölzerne Bassins haben; der etwa 30 Fuß hohe Zwischenraum wird dicht mit Dornenwellen ausgefüllt. Die zu gradirende Soole leitet man auf das obere Bassin, von hier fließt sie durch Röhren und Gerinne, aus zahlreichen kleinen Oeffnungen, auf die Dornen, von wo sie, nach einem langen Lauf, in dem unteren Bassin ankommt. Damit nun die Luft hierbei möglichst Zutritt hat und rasch wechselt, wodurch die Verdunstung des Wassers besonders befördert wird, stellt man die Gradirwerke stets quer der herrschenden Windrichtung. Gewöhnlich muß die Soole mehrere Gradirwerke passiren, bis sie die gewünschte Concentration erlangt hat. Ein weiterer Vortheil, der durch das Gradiren erlangt wird, ist, daß die Salzlösung den größten Theil der stets in ihr befindlichen Erdsalze ausscheidet, welche sich als Incrustationen und wahre Versteinerungen an den Dornen ansetzen und deren Zwischenräume schließen, so daß sie allmälig unwirksam werden und nach einigen Jahren erneuert werden müssen. Die gradirte Soole gelangt dann ins Siedehaus, und wird hier, wie oben angegeben, versotten. In den Pfannen setzt sich oft eine feste Masse (Pfannenstein) ab, die aus einem Gemenge von unlöslichen Erdsalzen, sowie aus Kochsalz und andern schwer löslichen Kali-, Natron- und Talkerdesalzen besteht. Die Mutterlauge, welche beim Salzsieden übrig bleibt, ist eine concentrirte Lösung der verschiedensten Salze, von denen einige zuweilen so vorherrschen, daß sie mit großem Vortheil, als Nebenprodukte, daraus gewonnen werden. — Um aus dem Meerwasser das Chlornatrium zu gewinnen, verdünstet man in den südlichen Gegenden, in den sog. Salzgärten (große, flache, terassenartig übereinander angelegte Bassins und Kanäle), das Wasser durch die Sonnenwärme, sammelt das sich ausscheidende Salz und krystallisirt es um; in den nördlichen Gegenden benutzt man dagegen zur Concentration die Winterkälte, indem man das Meerwasser frieren läßt, wobei eine Scheidung in salzärmeres Eis und salzreiche Lauge erfolgt, so daß bei größerer Concentration das Kochsalz, beim Frieren, sich krystallisirt ausscheidet.

Das Chlornatrium krystallisirt bei langsamer Verdunstung in farblosen, wasserfreien Würfeln, sein spec. Gew. ist 2,0, es ist luftbeständig (nur das unreine wird an der Luft feucht), es ist in kaltem und heißem Wasser gleich löslich, 100 Th. Wasser lösen 36 Th. Salz auf, so daß die gesättigte Kochsalzlösung 26,5% Kochsalz enthält. In der Hitze decrepetirt es stark, schmilzt in der Rothglühhitze und ist in noch höherer Temperatur nicht unbedeutend flüchtig.

Sauerstoffsalze.

Salpetersaures Natron (Chilisalpeter): $NaO \cdot NO_5 = 85$ oder 1062. Findet sich in sehr beträchtlicher Menge im Distrikte Atacama zwischen Peru und Chili, in den oberen Schichten einer thonigen Erde. Man glaubt, daß es seine Entstehung der Zersetzung einer Art Guano (Vogelexcremente) verdankt. Es wird durch Auslaugen dieser Erde leicht rein gewonnen. Es krystallisirt in farblosen stumpfen Rhomboëdern, schmeckt scharf salzig und zieht Feuchtigkeit aus der Luft an. Sonst verhält es sich dem Kalisalpeter sehr ähnlich. Wegen seiner größeren Billigkeit wird es jetzt allgemein zur Salpetersäurefabrikation, sowie selbst zur Darstellung von Kalisalpeter benutzt.

Einfach (neutrales) **schwefelsaures Natron** (Glaubersalz): $NaO \cdot SO_3 + 10\ HO = 161$ oder 2012, in 100 Th. 19,24 NaO, 24,84 SO_3 und 55,92 HO. Dasselbe findet sich ziemlich häufig in der Natur. An mehreren Orten Ungarns, Schwedens, Sibiriens u. s. w. wittert es aus dem Boden. Außerdem findet es sich in geringer Menge im Meerwasser und in mehreren Salzsoolen. Aus letzteren gewinnt man es nicht selten dadurch, daß man die Mutterlauge dieser Salzsoolen der Winterkälte aussetzt, wodurch sich die Löslichkeit des Glaubersalzes so vermindert, daß ein großer Theil desselben heraus krystallisirt. Auch gewinnt man viel Glaubersalz als Nebenprodukt bei der Darstellung der Salzsäure durch Zersetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure (v. S. 96), bei der Fabrikation der Salpetersänre aus Natronsalpeter, bei der Salmiakbereitung, bei der Zersetzung des Eisenvitriols mit Kochsalz u. s. w.; die bei weitem größte Quantität wird jedoch behufs der Sodafabrikation direkt durch Zersetzung des Kochsalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure (Kammersäure) bereitet, und hierbei nur bei einzelnen Fällen die dabei in großer Menge entweichenden salzsauren Dämpfe aufgefangen. Es krystallisirt in großen farblosen, schiefen rhombischen Prismen, schmeckt kühlend, bittersalzig, verwittert an der Luft und zerfällt zu einem weißen Pulver. Schon in geringer Wärme schmilzt es in seinem Krystallwasser; verdampft hiervon etwas, so scheidet sich wasserfreies schwefelsaures Natron aus, welches Salz sich auch stets bildet, wenn man die Lösung in einer Temperatur über 30° krystallisiren läßt. Dieses ist in der Rothglühhitze schmelzbar, verwittert auch an der Luft, und zwar dadurch, daß es Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt. Bei einer Temperatur von 20 bis 30° krystallisirt ein geringer gewässertes Salz aus, das nicht verwittert. Das Glaubersalz zeigt hinsichtlich seiner Löslichkeit in Wassergroße Unregelmäßigkeiten; so braucht es bei 0° 20 Th., bei 15° nur 3 Th., bei 33° kaum 1/3 Th. Wasser, von welcher Temperatur an aufwärts, die Löslichkeit wieder langsam abnimmt. Versetzt man die Lösung des neutralen schwefelsauren Natrons noch mit 1 Aeq. Schwefelsäure, so erhält man beim Abdampfen Krystalle von zweifach schwefelsaurem Natron $NaO \cdot 2\ SO_3$

$+ 3 HO$; erhitzt verliert dieses zunächst alles Wasser und dann erst die Hälfte seiner Säure als wasserfreie Schwefelsäure.

Einfach (neutrales) **kohlensaures Natron** (Soda): $NaO . CO_2 + 10 HO = 143$ oder 1787, in 100 Th. 21,66 NaO, 15,38 CO_2 und 62,96 HO. Dasselbe krystallisirt in der Kälte in großen wasserhellen, schiefen rhombischen Prismen, hat einen kühlenden laugenartigen Geschmack, reagirt stark alkalisch, löst sich in 2 Th. kalten und in kaum 1 Th. heißen Wasser auf. In der Wärme schmilzt es leicht in seinem Krystallwasser und hinterläßt, bei fortgesetztem Eindampfen, wasserfreies kohlensaures Natron, das erst in starker Rothglühhitze schmilzt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verliert es an der Luft einen Theil seines Wassers und verwittert, ähnlich dem Glaubersalz, zu einem weißen, mehligen Pulver. Es wird fast durch alle Säuren, unter Abgabe seiner Kohlensäure, zersetzt. Im Uebrigen verhält es sich dem kohlensauren Kali sehr ähnlich, so daß es fast zu allen Zwecken wie dieses in den Gewerben Verwendung findet. —

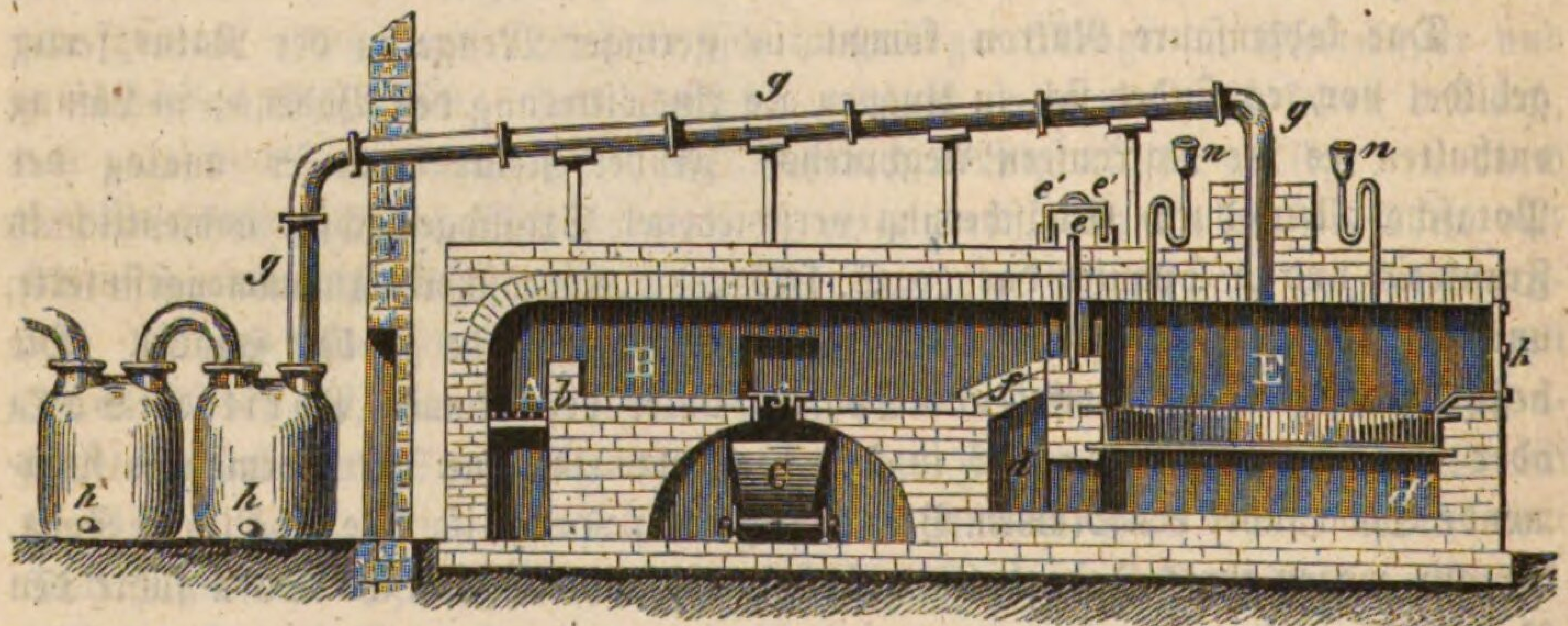
Das kohlensaure Natron kommt in geringer Menge in der Natur fertig gebildet vor, es findet sich in Ungarn als Auswitterung des Bodens; in Lösung enthalten es die Natronseen Aegyptens. Früher stellte man es analog der Potasche allein durch Einäscherung verschiedener Strandgewächse, namentlich in Frankreich und in Spanien dar (v. S. 162); die eingeäscherte zusammengesinterte, unreine Masse brachte man als unreine natürliche Soda in den Handel. Die beste derartige Soda kommt aus Spanien unter dem Namen Barille-Soda oder Soda von Alicante in den Handel; eine aus der Normandie stammende Soda führt den Namen Varec-Soda; Kelp ist eine schottische Soda, die nur wegen ihres Jodgehalts geschätzt wird; die ägyptische Soda führt den Namen Trona.

Der hohe Preis, welchen die Soda während der Continentalsperre hatte, veranlaßte viele Chemiker, Methoden für die künstliche Darstellung der Soda aufzusuchen, welches nach vielen vergeblichen Bemühungen auch Leblanc auf das vollständigste gelang. Seit jener Zeit hat die Sodabereitung in einem so ungeheuern Maßstabe zugenommen, daß die Sodafabrikation, in Verbindung mit der Schwefelsäurefabrikation, als die Seele der gegenwärtigen chemischen Industrie zu betrachten ist. Es soll daher auch hier die Sodafabrikation eine kurze Beschreibung finden. Das Leblanc'sche Verfahren, welches bis jetzt fast ganz unverändert beibehalten ist, und nur unwesentliche Modificationen erfahren hat, gründet sich auf die Zersetzung, welche ein Gemenge von wasserfreiem, schwefelsaurem Natron mit Kohle und kohlensaurem Kalk in der Glühhitze erfährt. Hierbei wird 1 Aeq. schwefelsaures Natron durch 4 Aeq. Kohlen in 1 Aeq. Schwefelnatrium und 4 Aeq. Kohlenoxyd zersetzt, und ferner 2 Aeq. Schwefelnatrium mit 3 Aeq. kohlensaurem Kalk, in 2 Aeq. kohlensaures Natron und in eine unlösliche Doppelverbindung von Schwefelcalcium und Kalkerde ($2 CaS + CaO$) umgewandelt. Durch eine Gleichung kann dieser Prozeß

bei Anwendung von 4 Aeq. kohlensaurer Kalkerde einfach auch so ausgedrückt werden: $3 (NaO . SO_3) + 4 (CaO . CO_2) + 13 C = 3 (NaO . CO_2) + 3 CaS . CaO + 14 CO$. Nach neueren Untersuchungen soll dagegen die Sodabildung in dem genannten Gemenge darin beruhen, daß zunächst Aetznatron gebildet wird, welches die durch Verbrennung von Kohle entstehende Kohlensäure aufnimmt und kohlensaures Natron bildet, während gleichzeitig eine unlösliche Verbindung von $3 CaS + CaO$ entsteht.

Die Sodafabrikation zerfällt in drei ganz getrennte Operationen. Erstens in die Zersetzung des Kochsalzes, zweitens in die Umwandlung des Glaubersalzes in rohe Soda, und drittens in das Auslaugen, Krystallisiren und Calciniren der Soda. — Bei dem großartigen Maßstabe, nach welchem gegenwärtig die Sodafabrikation betrieben wird, nimmt man die erste Operation gewöhnlich in großen Flammöfen vor, die entweder mit dem Sodaschmelzofen combinirt sind und nur eine Abtheilung des Ofens ausmachen, oder zweckmäßiger selbständige Flammöfen von der in (Fig. 27) dargestellten Construc-

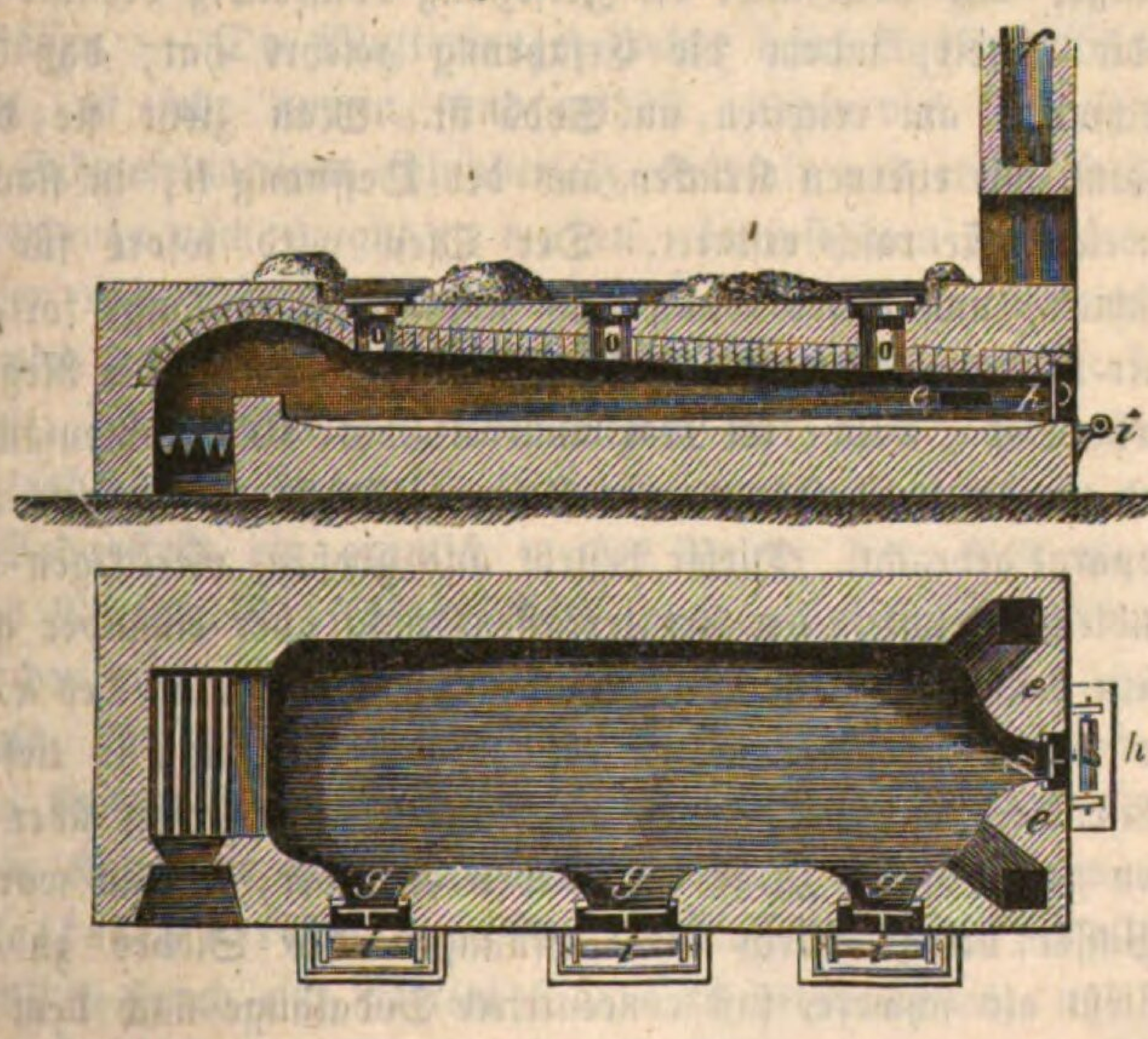
Fig. 27.



tion sind. A ist die Feuerung, welche mit Steinkohlen gespeist wird, von welcher die Flamme über die Feuerbrücke b, in den Calcinirraum B gelangt. Dieser muß innen mit einer Lage sehr feuerfester, hart gebrannter Steine, oder noch besser mit einem kieseligen Sandstein ausgekleidet sein. Von hier ziehen die heißen Gase, durch zwei an beiden Seiten des Heerdes befindliche Kanäle d, unter die Zersetzungspfanne E und von hier durch d' in einen unterirdischen Kanal, welcher entweder direkt zu dem Hauptkamin der Fabrik, oder, da die Gase stets noch eine große Menge salzsaurer Dämpfe enthalten, zu einem System von Condensationsgefäßen führt. Beide Theile des Ofens sind, durch einen eisernen Schieber e und durch den Sandverschluß e', vollständig von einander geschieden. Sobald die Zersetzungspfanne E, welche entweder nur von Gußeisen, oder noch mit Blei ausgekleidet ist, durch die Thüre K mit Kochsalz beschickt ist, setzt man durch die beiden Bleitrichter n verdünnte Schwefelsäure von 52° B (wie solche in den Schwefelsäurekammern direkt erhalten wird) in hinreichender Menge zu. Hierdurch beginnt sofort die Zersetzung des Kochsalzes, welche durch die von B abziehende Wärme wesentlich unterstützt wird. Da k nach der Beschickung

wieder geschlossen wird, so entweicht alle Salzsäure durch die Röhrenleitung von Steingut g, nach einem System von ebenfalls aus Steingut gefertigten Condensationsgefäßen h, welche alle zur Hälfte mit Wasser gefüllt, und nach Art der Woulf'schen Flaschen construirt sind. Nachdem die Dämpfe von E eine große Anzahl solcher Vorlagen passirt haben, gelangen sie ebenfalls in den unterirdischen Kanal, welcher sie zu einem sehr hohen Hauptkamin führt. Beginnt die Salzmasse in E dick zu werden, so öffnet man den Schieber e und trägt die Masse über die Rütsche f nach B. Hier vollendet die höhere Temperatur die Zersetzung: es entweicht noch eine große Menge Salzsäure, während die Salzmasse anfängt, sich zusammen zu ballen, bis sie zu einer harten, festen Masse gänzlich ausgetrocknet ist. Hierauf öffnet man den Deckel c und krückt das wasserfreie Glaubersalz in die eisernen Karren C, welche mit Hülfe einer kleinen Eisenbahn leicht unter das Gewölbe des Heerdes geführt werden können. Die Oefen sind in der Regel 12 bis 15 Fuß lang und 5 bis 6 Fuß weit, und stehen zur Condensation der Salzsäure mit 80 Vorlagen, von denen jede etwa 200 Liter Inhalt hat, in Verbindung. Das wasserfreie Glaubersalz wird gröblich gepulvert und nach Leblanc sofort mit einem gleichen Gewichtstheil gepulverten Kalks (wozu sich ein lockerer Kalkstein, am besten Kreide oder Travertin eignet), und mit ½ Th. gepulverte Stein- oder Holzkohle innig gemengt und der Sodaofen damit beschickt. — Jetzt wendet man folgendes, etwas hiervon abweichendes Verhältniß an. Zu einer hochgrädigen Soda: 2000 Th. schwefelsaures Natron, 2100 Th. kohlensaurer Kalk und 1060 Th. Kohle; für ordinäre Soda (solche, die noch namhafte Mengen Kochsalz enthalten darf): 2400 Th. schwefelsaures Natron, 2000 Th. kohlensauren Kalk und 1050 Th. Kohle. — Zur Bildung der rohen Soda wendet man jetzt den (in Fig. 28 a und b) in Grundriß und

Fig. 28 a und b.



Durchschnitt dargestellten Flammofen an. Derselbe ist sehr lang gestreckt und flach, so daß eine möglichst vollständige Wirkung der Flamme stattfinden kann. Da die Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch den Kalk und die Kohle erst bei starker Glühhitze vollständig vor sich geht, so muß der Ofen von den besten feuerfesten Backsteinen mit feuerfestem Thon aufgemauert sein. Der Heerd ist schwach muldenförmig und von länglicher, elliptischer Gestalt, etwa 18 bis 20 Fuß lang und 6 bis 8 Fuß breit. An der einen Längswand sind 3 Arbeitsöffnungen g, welche durch Vorsetzthüren leicht verschlossen werden können; vor denselben sind walzenförmige eiserne Rollen i, welche dazu dienen, die schweren eisernen Krücken zum Umarbeiten der Sodamasse, leichter handhaben zu können. Zu demselben Zweck befindet sich noch eine derartige Oeffnung h an der schmalen Seite des Ofens, gerade der Feuerung gegenüber. In der Decke des Gewölbes sind ebenfalls 3 runde, durch eiserne Deckel leicht verschließbare Oeffnungen c, durch die, sobald der Ofen sich durch und durch in der gehörigen Rothgluth befindet, die abgewogene Beschickung in den Ofen gegeben wird. Diese beträgt, bei einem Ofen von den angegebenen Dimensionen, jedesmal 15 bis 18 Centner, welche möglichst gleichmäßig über den Heerd ausgebreitet werden. Sobald die Masse oberflächlich geschmolzen ist, schließt man die beiden seitlichen Füchse e, welche sich später in einem gemeinschaftlichen Kamin f vereinigen, halb ab, und arbeitet die Masse tüchtig um, alsdann schließt man wieder alle Oeffnungen, öffnet das Register der Füchse e, und steigert die Temperatur möglichst hoch. Hierdurch wird die ganze Masse bald teigig, und man sieht aus der immer breiartiger werdenden Masse, in Folge der jetzt am lebhaftesten stattfindenden Zersetzung, dicke Blasen von Kohlenoxydgas sich bilden, die auf der Oberfläche mit blauer Flamme zerplatzen. Sobald diese Gasbildung nachläßt, also noch nicht die Zersetzung vollständig beendet ist, unterbricht man die Arbeit, indem die Erfahrung gelehrt hat, daß bei diesem Punkt die Schmelze am reichsten an Soda ist. Man zieht sie deßhalb im breiigen Zustand mit eisernen Krücken aus der Oeffnung h, in flache, eiserne Kästen, in welchen sie rasch erstarrt. Der Ofen wird sofort für eine neue Schmelze beschickt, und dieser Gang Tag und Nacht so lange fortgesetzt, bis der Ofen einer Reparatur bedarf. Jede Schmelze dauert in der Regel 4 Stunden. Die rohe Soda, welche im Maximum 36 bis 40% kohlensaures Natron enthält, wird nun mittelst Hämmer in kleinere Stücke zerschlagen und in den Auslauge-Apparat gebracht. Dieser besteht aus großen, viereckigen Kästen von starkem Eisenblech, welche in der Art terrassenförmig über einander gestellt sind, daß das darin befindliche lauwarme Wasser beim Nachfüllen des obersten Kastens, in die tieferen abfließt. Die rohe Soda füllt man in tiefe siebartige Kästen von Eisenblech und hängt diese an Stangen, welche quer über die großen Auslaugekasten gelegt sind, zu je zwei neben einander, in das warme Wasser ein. Das Wasser dringt durch die Oeffnungen des Siebes zu der rohen Soda, und fließt als schwere, fast concentrirte Sodalauge nach dem Boden des Kastens hinab, während es durch die dünnere Lösung, welche sich mehr im obern

Theil des Kastens befindet, stets ersetzt wird. Es entsteht also bei dieser Anordnung durch den Auslaugeprozeß selbst eine eigenthümliche Circulation in der Flüssigkeit, welche das Auslaugen sehr beschleunigt. Die frisch gefüllten Siebe hängt man ungefähr nur $^1/_2$ Stunde in den untersten Kasten, worauf man sie mittelst der Stange heraushebt, und in die zunächst darüber befindlichen eben so lange Zeit hängt. Diese Arbeit wiederholt sich nun 6 bis 8mal, worauf die Siebe noch in das am höchsten gelegene größere Reservoir längere Zeit eingehängt bleiben, bis der letzte Antheil Soda ausgelaugt ist. Auf diesem Wege erlangt man in dem untersten Kasten eine vollständig concentrirte Lauge, die nach dem Klären in die Concentrationspfanne gelangt, während die Lauge aus den vorhergehenden Kästen ersetzt wird, so daß auch der Auslaugungsprozeß ununterbrochen fortgeht. Die Concentrationspfannen liegen über einer gemeinsamen Feuerung, ebenfalls terrassenförmig über einander, so daß die concentrirteste Lauge bei der stärksten Wärme abgedampft wird. Hier scheidet sich einfach gewässertes kohlensaures Natron ($NaO . CO_2 + HO$) aus, welches niederfällt und mittelst Schaumlöffel in hölzerne Abtropfgefäße geschöpft wird. Hierauf bringt man die Soda in große, stark geheizte, gußeiserne Kessel, um die Soda vollständig zu entwässern. Diese letzte Operation führt man jetzt auch in Flammöfen aus, indem man die concentrirte Lauge direkt auf den glühenden, muldenförmigen Heerd eines Flammofens leitet. Da selten ein geeignetes Material für die Construction eines solchen Heerdes zu haben ist, so stampft man auf die Sohle des tiefen Heerdes eine dicke Lage von wasserfreiem Sodasalz. Hat sich eine hinlängliche Menge wasserfreier Soda auf dem Heerd angesammelt, die, durch das fortwährende Umrühren der Masse beim Entwässern, die Form eines gröblichen Pulvers hat, so unterbricht man die Arbeit, zieht die Soda aus und verpackt sie, um dieselbe vor Feuchtigkeit zu schützen, sofort in große Fässer. — Die Mutterlauge, welche beim Auskrystallisiren der Soda übrig bleibt, ist sehr unrein, und enthält, neben viel kohlensaurem Natron, namentlich Schwefelnatrium, Glaubersalz, Kochsalz und etwas Aetznatron. Um diese Mutterlauge noch zu gut zu machen, dampft man sie, unter Zusatz von Kohlenpulver und Sägespähnen, ein, und calcinirt sie in dem Flammofen. Hierdurch wird der größte Theil des Schwefelnatriums in kohlensaures Natron umgewandelt. Diese Soda ist aber immer sehr unrein und wird vorzüglich nur zur Glasbereitung benutzt.

Die Soda stellt ein graulich weißes Pulver dar, das nie ganz reines kohlensaures Natron ist, sondern stets noch größere oder geringere Mengen (3—25%) der vorerwähnten Salze enthält, außerdem oft noch einen namhaften Wassergehalt. Es ist daher für die Technik häufig von großer Wichtigkeit, den wahren Gehalt der Soda an kohlensaurem Natron, oder der Potasche an kohlensaurem Kali, mit Leichtigkeit zu erfahren. Hierzu hat man verschiedene Verfahren (alkalimetrische Proben) im Gebrauch, welche sich alle darauf gründen, das Alkali durch eine stärkere Säure zu neutralisiren, und entweder aus dem hierbei statthabenden Säureverbrauch, oder aus dem in Folge des Ent-

weichens der Kohlensäure herbeigeführten Gewichtsverlust, den wahren Alkaligehalt zu ermitteln. In Deutschland wendet man vorzugsweise letzteres Verfahren an, welches mit kleinen Modificationen zu vielen ähnlichen Prüfungen benutzt werden kann. Man bedient sich hierzu gewöhnlich des in (Fig. 29) abgebildeten Apparats. In A bringt man die abgewogene Probe des zu prüfenden Alkalis, und übergießt sie bis zu $\frac{1}{3}$ des Kölbchens mit Wasser, B füllt man zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure, und verbindet dann die beiden Kölbchen durch die Röhrchen a, b und c in der durch (Fig. 29) ersichtlichen Weise luftdicht mit einander. Hierauf wägt man den ganzen Apparat, schließt das Ende der Röhre a durch einen kleinen Stöpsel s von Guttapercha, und saugt am andern Ende des Apparats bei f ein wenig Luft aus dem Apparat, so daß aus A einige Luftblasen durch die Schwefelsäure in B treten. Nach dem Saugen steigt die Schwefelsäure in der Röhre b in die Höhe und es fließt ein kleiner Theil davon nach A über, welche hier sofort das in Wasser gelöste kohlensaure Alkali zersetzt, die sich hierdurch entwickelnde Kohlensäure entweicht durch b und wird, indem sie durch die Schwefelsäure in B geht, vollständig getrocknet, so daß ein Gewichtsverlust durch Entweichen von Feuchtigkeit vermieden ist. Ist auf diese Weise hinreichend Säure zu A getreten, und hat die Gasentwicklung beinahe ganz aufgehört, so erwärmt man den Inhalt von A etwas, öffnet dann a bei s und saugt zur Verdrängung der Kohlensäure an f Luft durch den Apparat. Der Gewichtsverlust zeigt jetzt genau die Menge der entwickelten Kohlensäure an. Da dieser Apparat leicht für feinere Wagen etwas zu schwer ist, so kann man sich bei feineren Bestimmungen zweckmäßig des Apparats (Fig. 30) bedienen. A ist eine kleine, leichte, vor der Lampe geblasene Woulf'sche Flasche (welche jedoch auch durch jedes andere Kochfläschchen ersetzt werden kann, das etwa 4–6 Loth Wasser faßt). a ist eine kleine Kugelröhre, die zur Aufnahme der Säure dient, b ist ein kleines Chlorcalciumrohr, welches die mit dem Gase entweichende Feuchtigkeit zurückhält. Beide Theile sind am besten mittelst kleiner Stöpsel von vulkanisirtem Kautschuck, in der Flasche A luftdicht befestigt. Hat man die abgewogene Probe des Alkalis in A gebracht, und bis zu $\frac{1}{4}$ von A mit Wasser übergossen, so öffnet man den kleinen Stöpsel der Kugelröhre a, wodurch die Säure nach A von selbst fließt, so daß ein Saugen erst nach Beendigung der Zersetzung, und zwar zum Austreiben der Koh-

Fig. 29.

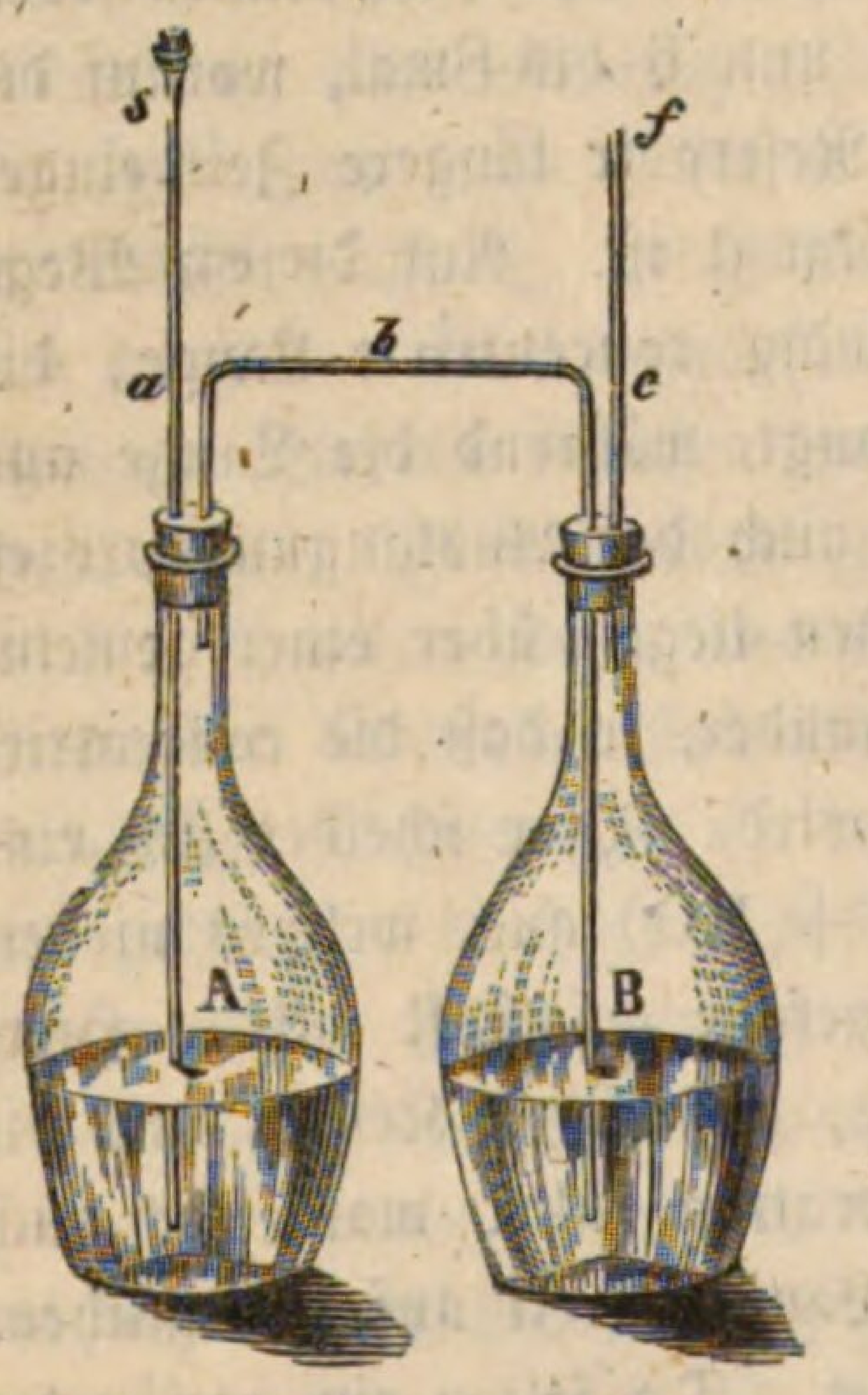


Fig. 30.



lensäure bei b nöthig ist. Der ganze Apparat wiegt gefüllt zwischen 50 bis 80 Gramm. — Es geht nun aus den Aequivalenttafeln hervor, daß 1 Gramm Kohlensäure, 3,142 kohlensaurem Kali, oder 2,41 kohlensaurem Natron entspricht; es gibt daher, sobald man zu der alkalimetrischen Probe 3,142 Potasche, oder 2,41 Gramm Soda anwendet, der Gewichtsverlust in Centigrammen, den Alkaligehalt dieser Proben direkt in Gewichtsprozenten an.

Doppelt (saures) kohlensaures Natron $NaO \cdot 2\,CO_2 + HO = 84$ oder 1050. Bildet sich leicht, wie das entsprechende Kalisalz, indem man verwittertes neutrales kohlensaures Natron in eine Atmosphäre von Kohlensäure ausbreitet. Es bildet gewöhnlich ein weißes Pulver, doch krystallisirt es auch in schiefen rhombischen Tafeln, es hat einen schwach salzigen Geschmack, löst sich in 13 Th. kaltem Wasser, reagirt schwach alkalisch und ist luftbeständig. Es wird, da es sehr leicht rein zu erhalten ist, bei seiner Reichhaltigkeit an Kohlensäure jetzt viel zur Bereitung künstlicher moussirender Getränke, namentlich zur Darstellung des Sodawassers, benutzt. — In der Natur kommt zuweilen noch ein anderthalb-kohlensaures Natron $= 2\,NaO + 3\,CO_2 + 3\,HO$ krystallisirt vor.

Phosphorsaures (c phosphorsaures) Natron $2\,NaO \cdot PO_5 + 25\,HO$ oder richtiger $(2\,NaO \cdot HO)\,PO_5 + 24\,HO = 359$ oder 4487. Dieses Salz, welches im Harn und andern thierischen Flüssigkeiten, sowie in dem Safte mancher Pflanzen fertig gebildet vorkommt, erhält man einfach durch Neutralisation der, aus gebrannten Knochen mittelst Schwefelsäure abgeschiedenen unreinen Phosphorsäure, mit kohlensaurem Natron. Es krystallisirt in großen, farblosen, schiefen, rhombischen Prismen, schmeckt schwach salzig, reagirt alkalisch, löst sich leicht in Wasser, verwittert an der Luft, schmilzt schon bei geringer Wärme in seinem Krystallwasser, verliert einen Theil desselben und wird fest. In der Glühhitze schmilzt es wieder, unter Abgabe des basischen Wassers, und verwandelt sich in das b phosphorsaure Natron, welches aus Wasser als: $2\,NaO \cdot PO_5 + 10\,HO$ krystallisirt. Macht man die Lösung des c phosphorsauren Natrons durch Natronhydrat alkalisch so krystallisirt beim Abdampfen ein sehr alkalisches Salz, von der Zusammensetzung $3\,NaO + PO_5 + 24\,HO$ heraus. Versetzt man hingegen die Lösung des c phosphorsauren Natrons mit so viel Phosphorsäure, daß sie stark sauer reagirt, so krystallisirt nach dem Eindampfen das leichtlösliche, sauer reagirende Salz $NaO \cdot 2\,HO \cdot PO_5 + 2\,HO$ heraus. Dieses Salz verliert bei 100°, 2 Aeq. Krystallwasser, und in der Glühhitze selbst die 2 Aeq. basisches Wasser, so daß es hierdurch in a phosphorsaures Natron $NaO \cdot PO_5$ umgewandelt ist.

Zweifach-borsaures Natron (Borax) $NaO \cdot 2\,BO_3 + 10\,HO = 191$ oder 2385. Der Borax findet sich nicht sehr verbreitet, seine vorzüglichsten Vorkommen sind in Asien (in China, Tibet, Indien), auch Ceylon, wo er in geringer Menge in dem Wasser einiger Salzseen enthalten ist, aus dem

er durch Verdunsten gewonnen wird. Den rohen Borax reinigt man in Europa einfach durch Umkrystallisiren in schwachem Kalkwasser. Der kaustische Kalk befreit nämlich den Borax von einer demselben anhängenden fettigen Materie durch Verseifung. In neuerer Zeit stellt man viel Borax, namentlich in Frankreich, durch Sättigen der rohen toskanischen Borsäure mit kohlensaurem Natron, dar. Der gewöhnliche Borax krystallisirt in großen, wasserhellen, schiefen, rhombischen, zugespitzten Prismen, hat einen süßlichen alkalischen Geschmack, löst sich in 12 Th. kaltem und 2 Th. kochendem Wasser, seine Lösung reagirt alkalisch. Läßt man ihn bei einer Temperatur von 55 bis 80° krystallisiren, so scheidet er sich in octaëdrischen Krystallen aus, die nur 5 Aeq. Wasser enthalten. Der Borax schmilzt in der Wärme in seinem Krystallwasser, bläht sich bei stärkerer Erhitzung stark auf (gebrannter Borax), und schmilzt in der Glühhitze zu einem klaren Glase, welches Metalloxyde leicht auflöst, so daß es auf oxydirten Metallen, oder auf im Feuer sich leicht oxydirenden Metallen, in der Glühhitze, eine vollkommen metallische Oberfläche herstellt und erhält. Hierauf gründet sich sowohl seine Anwendung zum Löthen, als auch zu den Löthrohrproben bei analytischen Untersuchungen. Auch wird er zur Darstellung feinerer Glasflüsse benutzt.

Kennzeichen der Natronsalze.

Sie sind, wie die Kalisalze, ebenfalls farblos, leicht löslich in Wasser, und geben daher mit den bei den Kalisalzen angeführten Reagentien keine Niederschläge; die einzige Reaktion, welche die Natronsalze auszeichnet, ist der weiße pulverige Niederschlag, welchen das antimonsaure Kali in den nicht zu verdünnten Lösungen derselben hervorbringt. Am Platindraht in der Löthrohrflamme erhitzt, färben sie dieselbe gelb.

Die meisten der wichtigsten Natriumverbindungen waren schon den Alten bekannt, namentlich das Kochsalz, der Borax und die Soda; das Glaubersalz entdeckte 1658 Glauber und nannte es Wundersalz. Der Chilisalpeter wurde 1736 von Duhamel entdeckt. Das Natrium dagegen wurde, wie das Kalium, erst zu Anfang dieses Jahrhunderts von Davy isolirt dargestellt. Der Name Natrium ist von nitrum, *νιτρον*, abgeleitet, welches wieder aus dem hebräischen nether abstammen soll und ein Salz bezeichnet, was leicht aus Gesteinen und Mauern auswittert.

Lithium.

Lithium Li = 6,4 oder 80.

Es kommt selten und nur in geringer Menge in der Natur vor; es macht einen Bestandtheil einiger weniger Mineralien aus; im Petalit, Spodumen, Lepidolith (Lithionglimmer) ist es an Kieselerde gebunden; an Phosphorsäure im Amblygonit und Triphylin. Auch sollen einige bekannte Mineralwasser (Eger, Karlsbad, Pyrmont) Spuren dieses seltenen Alkalis gelöst enthalten. Es steht in seinem ganzen Verhalten dem Natrium sehr nahe. Das Lithiumoxyd (Lithion) = LiO + HO gleicht dem Kali- und Natronhydrat, ohne jedoch so leicht löslich zu sein als diese. Das kohlensaure Lithion bildet ein weißes Pulver, das sich erst in 120 Th. Wasser auflöst. Das Chlorlithium ist dagegen sehr zerfließlich, welche Eigenschaft man benutzt, die Anwesenheit des Lithiums bei Analysen in den gemischten Alkalien zu erkennen. Zu gleichem Zweck kann die Schwerlöslichkeit des phosphorsauren Lithions und die Eigenschaft des Chlorlithiums, die Weingeistflamme carminroth zu färben, dienen.

Das Lithium schied Davy 1818, ein Jahr nachdem Arfvedson das Lithion, das Oxyd dieses Metalls, entdeckt hatte, mittelst der galvanischen Batterie daraus ab.

Ammonium

Ammonium NH_4 = 18 oder 225.

Bereits bei dem Stickstoff wurde erwähnt, daß der Stickstoff mit dem Wasserstoff eine Verbindung, das Ammoniak, von stark alkalischer Reaktion, eingehe, die sich wie eine Salzbasis verhalte und mit den Salzbildern und den Säuren zahlreiche Salze lieferte. Aus dieser Verbindung schieden gleichzeitig Berzelius, Pontin und Seebeck 1809 mittels der electrischen Säule, unter Bildung von Stickstoff, einen Körper aus, der sich mit dem beim Versuch anwesenden Quecksilber zu einem metallglänzenden, silberweißen, sehr voluminösen Amalgam verband; leichter erhält man diese Legirung durch Uebergießen von Natriumamalgam, mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium (Salmiak): hierbei verbindet sich das Chlor mit dem Natrium und das Ammonium mit dem Quecksilber. Isolirt hat man bis jetzt das Ammonium nicht darstellen können; selbst sein Amalgam zersetzt sich bald in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff.

Ammoniak (Salmiakgeist, flüchtiges Alkali) NH_3 = 17 oder 212,5, in 100 Th. 82,39 N und 17,61 H. Es findet sich an Säuren gebunden ziemlich verbreitet in der Natur, doch selten in größerer Menge.

Der Stickstoff ist nicht im Stande, sich direkt mit dem Wasserstoff zu verbinden, dagegen vereinigen sie sich leicht, wenn beide Elemente aus anderen Verbindungen gleichzeitig ausgeschieden werden, z. B. beim Auflösen von Zinn, Eisen und Zink in verdünnter Salpetersäure; auch bildet es sich bei der Berührung von feuchtem vertheiltem Eisen mit Stickstoff oder Luft. Am reichlichsten entwickelt es sich jedoch bei der trockenen Destillation, oder bei der Fäulniß stickstoffhaltiger Körper. Rein erhält man es durch Erhitzung eines Gemenges von Chlorammonium (Salmiak) mit gebranntem Kalk, wobei Chlorcalcium, Wasser und Ammoniak gebildet werden $NH_4Cl + CaO = CaCl + HO + NH_3$. Obschon ein solches Gemenge auch schon in der Kälte auf einander einwirkt, so wird die Zersetzung doch durch die Wärme sehr unterstützt, besonders wenn man etwas Wasser zusetzt, indem alsdann eine noch vollständigere Durchdringung der Gemengtheile stattfindet. Im Kleinen stellt man das Ammoniak wohl aus Glasgefäßen dar; für die fabrikmäßige Gewinnung aber aus großen Retorten von Steingut oder Gußeisen. Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von ganz eigenthümlichem erstickendem Geruch und ätzend alkalischem Geschmack. Sein spec. Gew. ist 0,597, so daß 1 Liter 0,768 Gramm wiegt. Es kann durch starke Abkühlung bis zu -40^{0}, oder durch entsprechenden Druck, zu einer farblosen Flüssigkeit von 0,76 spec. Gew. verdichtet werden. Das Ammoniakgas ist nicht brennbar, es wird sehr stark von Wasser absorbirt, 1 Vol. desselben löst sein 600faches Volum davon auf, wodurch es 32,5% Ammoniak enthält und ein spec. Gew. von 0,87 erlangt. Diese Auflösung, welche den Namen Ammoniakliquor oder Salmiakgeist führt, kommt in der Regel nur von 10% Ammoniakgehalt und 0,96 spec. Gew. in dem Handel vor. Wegen der großen Absorptionsfähigkeit des Ammoniakgases vom Wasser, ist die Sättigung des Wassers mit Ammoniakgas mit Vorsicht auszuführen, indem leicht die Flüssigkeit bis in die Retorte zurücksteigt; man wendet deßhalb zu diesem Zweck am besten einen Woulf'schen Apparat an, etwa von der Einrichtung, wie er (Seite 96) bei der Darstellung der Salzsäure beschrieben ist. Bei der fabrikmäßigen Darstellung leitet man das Gas meist nur bis auf die Oberfläche des Wassers und verbindet eine größere Anzahl Vorlagen mit einander, so daß doch alles Ammoniakgas vollständig absorbirt wird. Da das Ammoniakgas, wie auch das wässerige Ammoniak, die stärksten Säuren vollständig neutralisiren und damit Salze bilden, so rechnet man das Ammoniak zu den Alkalien. Die Sauerstoffsalze des Ammoniaks sind dadurch ausgezeichnet, daß sie alle 1 Aeq. Wasser enthalten, welches wesentlich zu ihrer Constitution gehört und das ihnen nicht, ohne sie zu zersetzen, entzogen werden kann. Da nun die Formeln des Ammoniaks und des Wassers $NH_3 + HO$ auch $= NH_4 + O$ geschrieben werden können, so kann man das Ammoniak als das Oxyd des Ammoniums ansehen, so daß nach dieser Betrachtungsweise das Ammoniumoxyd in die Reihe der übrigen Metalloxyde tritt, und das wässerige Ammoniak die Lösung des Ammoniumoxyds in Wasser ist und der Kali- oder Natronlauge entspricht. — Ammoniumoxydsalze und Ammoniaksalze ist daher gleichbedeutend, und letztere Bezeichnung die übliche.

Die wenigen Verbindungen, welche von Ammoniak und wasserfreien Säuren bekannt sind, die sog. Ammonverbindungen, unterscheiden sich von den Ammoniumoxydsalzen wesentlich, und müssen erst Wasser aufnehmen, um in diese überzugehen, und um sich wie Salze zu verhalten.

Ammonium und Schwefel.

Bringt man 2 Vol. Ammoniakgas und 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas in wohl abgekühlten Gefäßen zusammen, so setzen sich an den Wänden des Gefäßes farblose, sehr flüchtige Krystalle von der Zusammensetzung NH_4 S ab. Diese zersetzen sich aber bald in Ammoniak und Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, auch Schwefelammonium, Ammoniumsulfid, Ammoniumsulfhydrat genannt = NH_4 S + HS. Diese Verbindung bildet sich daher direkt, wenn man gleiche Volumina beider Gase zusammentreten läßt. Auch entwickelt sie sich beim Faulen schwefel- oder schwefelsäurehaltiger organischer Körper. Im wässerigen Zustand gibt es ein wichtiges Reagens ab; man bereitet es zu diesem Zweck durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Salmiakgeist. Diese nach Schwefel und Ammoniak riechende farblose Flüssigkeit zieht Sauerstoff aus der Luft an, welcher sie allmälig zersetzt, indem sich das Ammonium zu Ammoniak, der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs zu Wasser oxydiren, und der sich hierdurch ausscheidende Schwefel mit gelber Farbe in der übrigen Flüssigkeit löst. Außer diesen Verbindungen sind noch mehrere andere Schwefelverbindungen des Ammoniums bekannt, sie sind sämmtlich Sulfobasen und gehen mit vielen Sulfiden, z. B. des Arseniks und Antimons, Verbindungen ein.

Haloidsalze.

Chlorammonium (chlorwasserstoffsaures Ammoniak, Salmiak) NH_4 Cl = 53,5 oder 669, in 100 Th. 33,64 NH_4 und 66,36 Cl. Findet sich in vielen Gegenden, namentlich in vulkanischen, fertig gebildet. Das Ammoniak vereinigt sich nicht als solches mit dem Chlorgas, sondern es zersetzt das erstere unter Feuererscheinung, indem Salmiak entsteht und Stickstoff entweicht ($4\ NH_3 + 3\ Cl = 3\ NH_4\ Cl + N$). Mit Chlorwasserstoffsäure hingegen vereinigt es sich direkt und bildet unter starker Erwärmung Salmiak. Derselbe krystallisirt in farblosen Octaëdern, häufig bildet er jedoch zarte federartige Krystalle. Er schmeckt scharf salzig, löst sich in 2,7 Th. kaltem und 1 Th. heißem Wasser, auch ist er in Alkohol etwas löslich; seine Lösungen reagiren schwach sauer. Er schmilzt nicht, verflüchtigt sich aber schon bei geringer Erhitzung und kann deßhalb leicht sublimirt werden. — Früher kam der Salmiak nur aus Aegypten zu uns in den Handel, woselbst er durch Verbrennen des Kameelmistes und Umsublimiren des Rußes, gewonnen wird. Gegenwärtig wird er jedoch in großer Menge künstlich dargestellt und selbst bei manchen Prozessen als Nebenprodukt gewonnen, so z. B. bei der Darstellung des Leuchtgases aus

Steinkohlen (vergl. S. 140). Am häufigsten bereitet man ihn jedoch aus unreinem kohlensaurem Ammoniak, indem man dieses entweder direkt mit Salzsäure neutralisirt, oder mit Kochsalz, oder mit der Mutterlauge der Salzsoolen eindampft, den Rückstand zur Zerstörung organischer Materien schwach röstet, denselben dann in Wasser auflöst und durch Krystallisation und Sublimation den rohen Salmiak reinigt. Häufig verwandelt man das kohlensaure Ammoniak auch zunächst in schwefelsaures Ammoniak, indem man dasselbe mit Gyps oder Eisenvitriol digerirt, alsdann Kochsalz zusetzt, abdampft und die Masse sublimirt, wobei schwefelsaures Natron als Rückstand bleibt. Die Sublimation führt man entweder in großen Glasballons, welche bis zur Hälfte in einem geheizten Sandbad stehen, oder in irdenen Töpfen, welche mit einem bleiernen Deckel, der in der Mitte eine Oeffnung zum Entweichen der Luft und Feuchtigkeit hat, bedeckt sind. Der Salmiak setzt sich an diese in Form eines festen zusammenhängenden Kuchens von faseriger Struktur an.

Sauerstoffsalze.

Anderthalb-kohlensaures Ammoniak (Hirschhornsalz), $2\,NH_4O\,.\,3\,CO_2 = 118$ oder 1475. Dasselbe macht einen geringen Gemengtheil der atmosphärischen Luft aus. Es bildet sich bei der trockenen Destillation und beim Faulen stickstoffhaltiger Körper. Im Urin z. B. verwandelt sich, bei der Fäulniß, der darin befindliche Harnstoff in kohlensaures Ammoniak, welches man daraus abdestilliren kann. Sehr reich an diesem Salz sind die flüssigen Destillationsprodukte, welche bei der Darstellung der Knochenkohle (Beinschwarz) erhalten werden. (Zu der Destillation thierischer Stoffe wendet man gußeiserne Retorten von ähnlicher Form und Einrichtung als zur Darstellung des Leuchtgases an.) Es ist sehr schwer, aus diesen Destillationsprodukten dasselbe rein zu erhalten, indem ihm mehrere flüchtige Oele fest anhaften; am besten gelingt dies noch durch Umsublimiren mit Kohlenpulver und Kreide. Rein stellt man es aber nur durch Sublimation eines innigen Gemenges von Salmiak und Kreide, in gußeisernen Retorten mit Vorlagen von Steingut dar. Es entsteht hierbei zunächst einfach-kohlensaures Ammoniak und Chlorcalcium, welches in der Retorte zurückbleibt. Das einfach-kohlensaure Salz zerlegt sich aber sofort in das anderthalb-kohlensaure Ammoniak, Ammoniak und Wasser, wodurch ein namhafter Verlust an Ammoniak herbeigeführt wird. — Das reine Salz ist eine fast weiße Masse von stark ammoniakalischem Geruch und Geschmack, es ist leicht löslich in Wasser, schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig. An der Luft zerlegt es sich allmälig in einfach-kohlensaures und zweifach-kohlensaures Salz; da ersteres entweicht, so findet hierdurch ein namhafter Verlust statt.

Schwefelsaures Ammoniak $NH_4O\,.\,SO_3 = 66$ oder 825. Man sättigt reines oder kohlensaures Ammoniak mit verdünnter Schwefelsäure und dampft ab (vergl. Salmiak). Es krystallisirt in großen farblosen, geraden rhombischen Prismen, schmeckt bittersalzig. Es kann eine ziemlich hohe Tem-

peratur vertragen, zersetzt sich aber, bei stärkerer Hitze, in Wasser, Stickstoff und schwefligsaures Ammoniak.

Phosphorsaures Natron-Ammoniak (microcosmisches Salz, Harnsalz) $NH_4O . NaO . HO . PO_5 + 8 HO$. Es findet sich in beträchtlicher Menge im Harn, künstlich kann man es direkt aus dem entsprechenden Natron- und Ammoniaksalz darstellen; am einfachsten erhält man es aus einer heißen Auflösung von 6 Th. phosphorsaurem Natron, 1 Th. Salmiak und 2 Th. heißem Wasser, aus der es krystallisirt. In der Hitze verliert es zunächst sein Krystallwasser, hierauf sein basisches Wasser und Ammoniak, so daß nur leicht schmelzbares metaphosphorsaures Natron ($Na O . PO_5$) zurückbleibt, welches in der Schmelzhitze viele Metalloxyde, noch besser als der Borax, auflöst, weßhalb es wie dieser zu Löthrohrversuchen angewandt wird.

Kennzeichen der Ammoniaksalze.

Sie sind alle daran zu erkennen, daß sie mit gebranntem Kalk zusammengerieben, oder mit Kalilauge erwärmt, den charakteristischen Geruch des Ammoniaks entwickeln. Ist die Entwickelung so gering, daß sie durch den Geruch nicht mehr sicher zu unterscheiden ist, so nimmt man sie an den weißen Nebeln wahr, welche sich um einen darüber gehaltenen, mit Salzsäure oder Essigsäure befeuchteten Glasstab, bilden. Sämmtliche Ammoniaksalze werden in der Hitze zersetzt, die meisten sind flüchtig. Ihre Lösungen geben mit Platinchlorid, ähnlich den Kalisalzen, einen gelben Niederschlag (Platinsalmiak), der aber beim Erhitzen metallisches Platin hinterläßt.

Die Mehrzahl der Ammoniaksalze waren schon im Mittelalter, viele selbst im Alterthum bekannt, namentlich der Salmiak und das Hirschhornsalz, welches letztere man für medicinische Zwecke lange Zeit durch Destillation von Hirschgeweihen bereitete.

2. Gruppe:

Metalle der alkalischen Erden.

Barium

Barium $Ba = 68,5$ oder 856.

Dieses Metall findet sich ziemlich häufig, doch stets oxydirt und an Säuren, namentlich an Schwefelsäure und Kohlensäure, gebunden. Das Barium hat man bis jetzt nur mit Hülfe der Electricität oder durch Glühen seines Oxydes in Kaliumdämpfen reducirt. Es bildet ein silberweißes etwas dehnbares Metall von etwa dem spec. Gew. von 4. Es schmilzt in beginnender Rothglühhitze, oxydirt sich rasch an der Luft und zersetzt das Wasser schon in der Kälte.

Barium und Sauerstoff. Mit dem Sauerstoff bildet es zwei Oxydationsstufen: ein Oxyd und ein Superoxyd.

Das Bariumoxyd (Baryt, Baryterde) BaO = 76,5 oder 956, erhält man wasserfrei durch starkes Glühen des salpetersauren Baryts, oder eines Gemenges von kohlensaurem Baryt und Kohle. Es bildet eine erdige, weißgraue, sehr schwer schmelzbare Masse, die aus der Luft stark Feuchtigkeit anzieht, und sich in ein lockeres weißes Pulver, Barythydrat BaO . HO, verwandelt, dem selbst durch Schmelzen in der Rothglühhitze das Wasser nicht wieder entzogen werden kann.

In dieser Verbindung stellt man das Bariumoxyd am besten aus dem Schwefelbarium dar, indem man die heiße Lösung desselben so lange mit Kupferoxyd digerirt, bis eine abfiltrirte Probe die Lösung von Kupfervitriol nicht mehr schwarz, sondern blaß blau fällt. Aus der heiß abfiltrirten Lösung krystallisirt das Barythydrat mit 8 Aeq. Wasser, in farblosen tafel- und säulenförmigen Krystallen, die an der Luft Kohlensäure anziehen und leicht verwittern. Die Lösung des Barythydrats reagirt stark alkalisch und trübt sich schnell an der Luft, indem sich durch Aufnahme von Kohlensäure unlöslicher kohlensaurer Baryt bildet. Es wird in der analytischen Chemie vielfach benutzt.

Das Bariumsuperoxyd BaO_2 bildet sich beim Glühen des Baryts in einem Strom von Sauerstoff, oder in wasserhaltigem Zustand mit 6 Aeq. Wasser, durch Zusammenschmelzen eines Gemenges von Baryt mit chlorsaurem Kali und Auslaugen der geschmolzenen Masse mit Wasser. Wasserfrei ist es eine grauliche Masse, die beim Behandeln mit Wasser in das weiße pulverförmige Hydrat übergeht. Es ist nur wenig in kaltem Wasser löslich, in kochendem Wasser wird es in Barythydrat und Sauerstoff zerlegt; in verdünnten Säuren löst es sich dagegen ohne Gasentwickelung auf, indem Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird (vgl. S. 65).

Barium und Schwefel vereinigen sich in mehrfachem Verhältniß. Das Einfach-Schwefelbarium BaS erhält man durch längeres heftiges Glühen eines innigen Gemenges von 1 Th. schwefelsaurem Baryt mit $^1/_{10}$ Th. Kohlenpulver und etwas Oel, in einem verschlossenen Tiegel. Reiner bildet es sich auch beim Glühen von Baryt in Schwefelwasserstoffgas. Es ist ein röthlich gelbes Pulver, das dem Schwefelkalium analoge Eigenschaften besitzt. Löst man das Schwefelbarium in Wasser auf, so zersetzt es sich in Barythydrat und Bariumsulfhydrat (2 BaS + HO = BaO + BaS . HS), von denen ersteres beim Erkalten der heiß gesättigten Lösung zunächst heraus krystallisirt. Die gelbe Farbe der Flüssigkeit rührt von eingemengten höheren Schwefelungsstufen des Bariums her, die sich leicht durch Erwärmen der Lösung des Bariumsulfhydrats mit Schwefel bilden.

Haloidsalze.

Chlorbarium $BaCl + 2\,HO = 122$ oder 1525. Es krystallisirt in schönen wasserhellen rhombischen Tafeln, schmeckt salzig, löst sich in $2\frac{1}{2}$ Th. kaltem Wasser, leichter in warmem. Erhitzt verliert es sein Wasser und schmilzt ohne Zersetzung. Man kann es einfach durch Sättigen des kohlensauren Baryts oder des Schwefelbariums mit verdünnter Salzsäure darstellen. In Fabriken bereitet man es durch Glühen von 2 Th. Schwerspath mit 1 Th. Chlorcalcium und $\frac{1}{4}$ Th. Kohlenpulver, wobei Chlorbarium und schwefelsaurer Kalk gebildet werden. Durch die Gegenwart von Kohlenpulver wird der Gyps in ein in Wasser unlösliches Oxysulfür des Kalks ($2\,CaS + CaO$) verwandelt. Das Chlorbarium ist ein wichtiges Reagens.

Sauerstoffsalze.

Salpetersaurer Baryt: $BaO\,.\,NO_5 = 130{,}5$ oder 1631. Ist ein in Wasser lösliches Salz, das in schönen Octaëdern und Tetraëdern krystallisirt. Man erhält es durch Neutralisation des kohlensauren Baryts oder Schwefelbariums, mit verdünnter Salpetersäure. Es dient ebenfalls als Reagens.

Schwefelsaurer Baryt (Schwerspath): $BaO\,.\,SO_3 = 116{,}5$ oder 1456. Er ist das verbreitetste Barytsalz, bildet ganze Lager und mächtige Gänge in den älteren Gebirgen, wo es häufig in großen, schönen, wasserhellen, rhombischen Tafeln und Pyramiden vorkommt. Der Schwerspath hat, wie sein Name schon andeutet, ein ziemlich bedeutendes spec. Gew. von 4,4. Der künstlich durch Fällen irgend eines löslichen Barytsalzes mit Schwefelsäure oder löslichen schwefelsauren Salzen erhaltene schwefelsaure Baryt, ist ein weißes, in Wasser und allen Säuren fast unlösliches Pulver. In hoher Temperatur ist er schmelzbar. Er liefert das Material zur Darstellung aller übrigen Barytpräparate.

Kohlensaurer Baryt (Witherit): $BaO\,.\,CO_2 = 98{,}5$ oder 1231. Er findet sich ebenfalls in der Natur, doch seltener und in viel geringerer Menge als der Schwerspath. Er krystallisirt in stumpfen Rhomboëdern. Der künstlich dargestellte ist ein weißes, in Wasser kaum lösliches Pulver. In größerer Menge löst er sich in Salmiak und einigen andern Ammoniaksalzen. Man stellt ihn aus dem Chlorbarium oder dem Schwefelbarium, durch Fällen mit kohlensaurem Ammoniak, dar.

Kennzeichen der Barytsalze.

Dieselben werden durch kaustische Alkalien und Ammoniak nicht gefällt, kohlensaure Alkalien erzeugen hingegen einen weißen Niederschlag darin. Charakteristisch ist für sie: der weiße, in allen Säuren unlösliche Niederschlag, welchen Schwefelsäure oder lösliche schwefelsaure Salze in ihren Lösungen hervorbringt;

ferner der weiße, ebenfalls in Säuren schwer lösliche Niederschlag durch Kieselfluorwasserstoffsäure, sowie der blaßgelbe Niederschlag, welchen chromsaure Strontianerde in ihren Lösungen erzeugt. — Die Barytsalze sind alle in geringem Grade giftig.

Die Barylerde wurde gegen Ende des vorigen Jahrhunderts von Scheele entdeckt, aus welcher 1807 Davy das Metall darstellte. Gay-Lussac und Thénard lehrten ein Jahr später das Bariumsuperoxyd bereiten. Der Name Baryt ist aus dem griechischen βαρύς (schwer) abgeleitet.

Strontium

Strontium Sr = 43,8 oder 548.

Es kommt ganz in denselben Verbindungen als wie das Barium vor, nur daß die des Strontiums sehr viel seltener sind. Sein Name rührt von einem Dorfe in Schottland, Strontian, her, in dessen Nähe der Strontianit (kohlensaures Strontiumoxyd) zuerst entdeckt wurde; das schwefelsaure Salz führt den Namen Cölestin. Aus diesen beiden Mineralien stellt man alle andern Strontianverbindungen dar, und zwar ganz auf den nämlichen Wegen, als es bei dem Barium angegeben wurde.

Die Sauerstoffverbindungen des Strontiums gleichen in jeder Hinsicht denen des Bariums, und werden analog wie diese benannt; das Strontiumoxyd heißt Strontianerde oder Strontian, so daß man salpetersaurer Strontian u. s. w. sagt.

Das Chlorstrontium krystallisirt aus seiner Lösung in Wasser mit 6 Aeq. Wasser, der salpetersaure Strontian krystallisirt aus einer Lösung bei 15° wasserfrei, bei niedrigerer Temperatur hingegen mit 5 Aeq. Wasser.

Die löslichen Strontiansalze stimmen selbst in ihrem Verhalten gegen Reagentien sehr nahe mit den Barytsalzen überein, so daß sie nur von diesen durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Kieselfluorwasserstoffsäure, mit welcher sie keinen Niederschlag erzeugen, zu unterscheiden sind. Auch ist der schwefelsaure Strontian nicht so unlöslich in Wasser, als der schwefelsaure Baryt, so daß in verdünnten Lösungen dieser Niederschlag gewöhnlich erst nach einiger Zeit eintritt. Dies ist stets der Fall, wenn man zur Fällung eine Lösung von Gyps, schwefelsaurer Kalkerde, anwandte. Die Löthrohrflamme wird durch die Strontianerde schön roth gefärbt, ebenso ertheilt das Chlorstrontium, in Alkohol gelöst, der Alkoholflamme eine purpurrothe Färbung. Auch gründet sich auf diese Eigenschaft die Anwendung des salpetersauren Strontians in der Feuerwerkerei. Das Rothfeuer ist gewöhnlich aus 20 Theilen salpetersaurem Strontian, 6 Th. Schwefel, 5 Th. kohlensaurem Kali und 2 Th. Schwefelantimon zusammengesetzt.

Die Strontianerde wurde erst am Ende des vorigen Jahrhunderts gleichzeitig von Klaproth und Hope von der Baryterde unterschieden.

Calcium

Calcium Ca = 20 oder 250.

Das Calcium ist eines der verbreitetsten Metalle; an Sauerstoff und Kohlensäure gebunden, bildet es die verschiedenen Arten von Kalksteinen, welche in allen Gebirgsformationen in reichlicher Menge vorkommen; mit Schwefelsäure verbunden, bildet die Kalkerde den Gyps, welcher ebenfalls ganze Gebirgslager und große Gebirgsstöcke ausmacht. In vielen Pflanzen und namentlich in dem Knochengerüste der Thiere, ist sie an Phosphorsäure gebunden; mit Kieselsäure bildet sie einen wesentlichen Bestandtheil der sehr verbreiteten Silicate. Das Calcium sowohl, als auch seine Verbindungen reihen sich ihrem ganzen Verhalten nach den beiden vorigen Metallen streng an. Es kann genau so wie das Barium dargestellt werden.

Calcium und Sauerstoff. Auch das Calcium hat zwei Oxydationsstufen, doch ist die, welche mehr als 1 Aeq. Sauerstoff enthält und dem Bariumsuperoxyd entspricht, nur unvollständig bekannt.

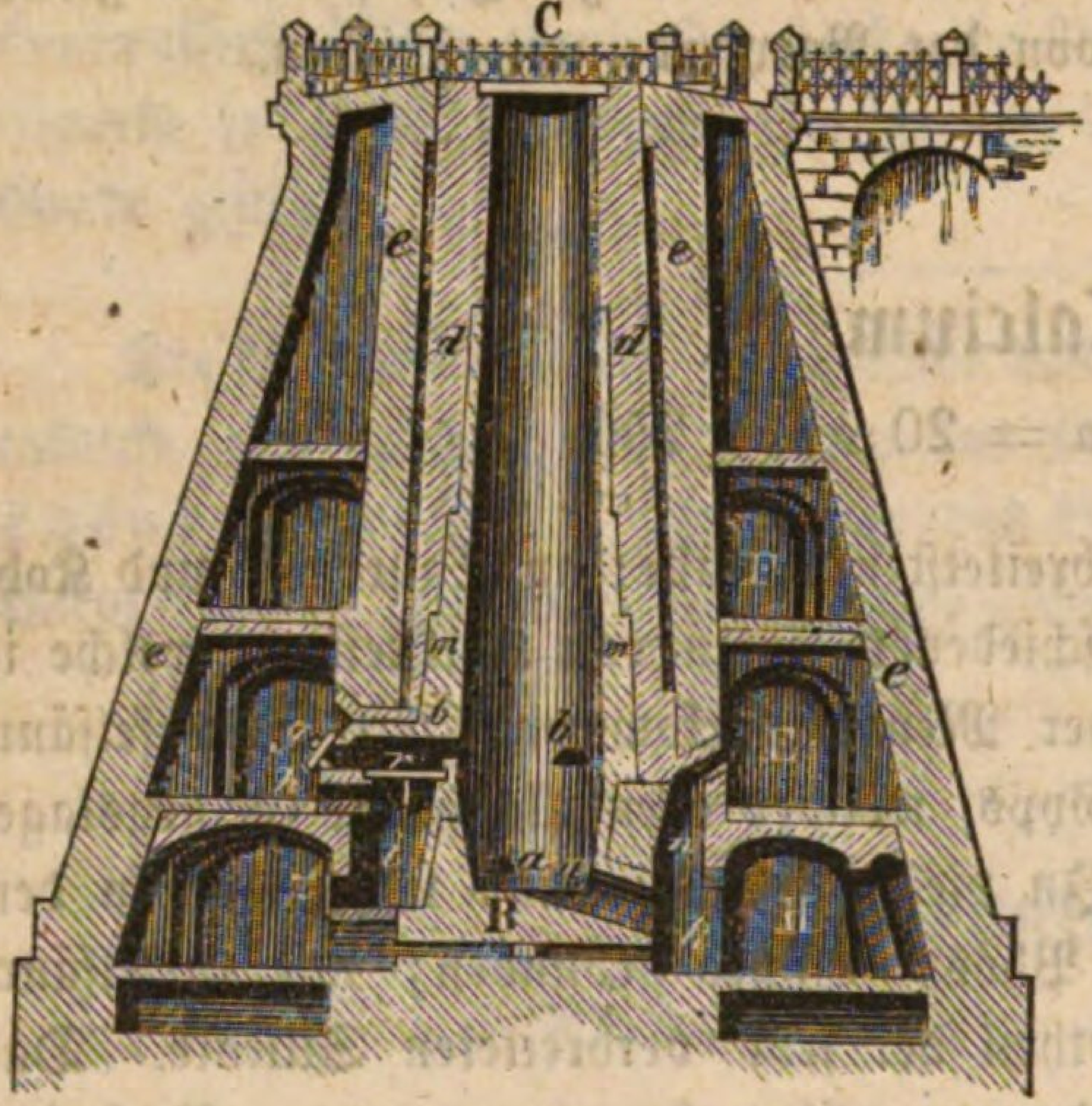
Calciumoxyd (Aetzkalk, Kalk, Kalkerde): CaO = 28 oder 350, in 100 Th. 71,42 Ca und 28,58 O. Entsteht durch heftiges Glühen von reiner kohlensaurer Kalkerde, indem hierdurch die Kohlensäure vollständig ausgetrieben wird. Sie ist eine weiße, erdige, selbst in hohen Hitzegraden vollkommen unschmelzbare Masse, von stark kaustischem Geschmack und alkalischer Reaktion. Zieht aus der Luft, neben Kohlensäure, stark Feuchtigkeit an und zerfällt zu einem feinen erdigen Pulver, dem Kalkhydrat = CaO . HO, welches 24% Wasser enthält.

Mit $^1/_2$ Th. Wasser befeuchtet, findet die Hydratbildung unter namhafter Erhitzung der Kalkerde statt. — Wendet man eine größere Quantität Wasser hierbei an, so ist die Erhitzung weniger beträchtlich und die Kalkerde verwandelt sich in eine weiße milchige Flüssigkeit (Kalkmilch); filtrirt man diese ab, so bleibt Kalkhydrat als ein weißer Brei zurück, und die ablaufende Flüssigkeit (Kalkwasser) enthält eine geringe Menge, $^1/_{800}$ Kalkerde, aufgelöst. Erhitzt man diese Flüssigkeit, so trübt sie sich, indem sich die Hälfte des Kalkes ausscheidet, den sie aber während des Erkaltens wieder auflöst. Aus der Luft zieht das Kalkwasser schnell Kohlensäure an, und bedeckt sich mit einer weißen Haut von kohlensaurer Kalkerde.

Kalkbrennerei. Die ausgedehnte Anwendung, welche das Kalkhydrat in den Künsten und Gewerben, namentlich zur Anfertigung von Mörtel findet, veranlaßt, daß man den Kalk aus den verschiedenartigsten Kalksteinen, durch Brennen in Feld-, Schacht- oder Flammöfen von sehr verschiedener Construktion, darstellt.

Die größten und zweckmäßigsten Kalköfen sind zu Rüdersdorf, unfern

Fig. 31.



Berlin. Fig. 31 zeigt den senkrechten Durchschnitt eines solchen Ofens, nebst den daran stoßenden Gewölben H E F, welche theils zum Aufbewahren und Trocknen des Brennmaterials dienen, theils als Wohnungen für die Arbeiter eingerichtet sind. Der innere Theil des Ofens bildet einen runden, etwas kegelförmigen Schacht, während der äußere Grundriß des Ofens ein Sechseck darstellt. Der Kalk wird nicht mit dem Brennmaterial geschichtet, sondern allein auf der Gicht C, in regelmäßigen Schichten aufgegeben und durch drei bis fünf Flammfeuerungen b, welche in einer Höhe von 7 Fuß von der Sohle des Schachtes B entfernt liegen, gebrannt; g ist das Schürloch, durch welches beim Anheizen Holz und später Torf aufgegeben wird; der Kanal h führt die nöthige Luft unter den von Thonplatten gebildeten Rost r, von welchem die Asche in den Raum i fällt, der von Zeit zu Zeit durch die Oeffnung z entleert werden kann. Die Flamme tritt also von den Feuerungen aus, durch 3 oder 5 halbkreisförmige Oeffnungen b in den obern Theil A des Ofens, welcher ungefähr 40 Fuß hoch, an der Gicht, sowie an der Sohle 6 Fuß und in der Höhe der Feuerungen 8 Fuß weit ist; der innere Mantel m ist von guten feuerfesten Thonsteinen aufgeführt, während d aus Backsteinen und e aus Bruchsteinen besteht. Zwischen d und e ist eine sog. Füllung von Asche, welche theils als schlechter Wärmleiter, theils als nachgibige Schicht beim Ausdehnen des Kernschachtes dient. Der Kalkstein wird in großen Stücken aufgegeben, damit hinreichend große Zwischenräume für den Durchzug der heißen Gase bleiben. Sobald der Kalk, gar gebrannt, bei B ankommt, wird er durch die Oeffnungen a, welche bis dahin verschlossen bleiben, herausgezogen, und von k aus in eisernen Karren fortgefahren. Damit bei dieser Operation die Arbeiter nicht zu sehr von der Hitze leiden, sind über den Ziehöffnungen a die Kanäle n angebracht, durch welche die heiße Luft nach E entweicht. Das Ziehen erfolgt nun alle 12 Stunden, wobei ungefähr 20 bis 25 Tonnen, oder 60 bis 80 Ctr. gebrannter Kalk erhalten werden. Der dortige Kalkstein liefert ungefähr 52 Gewichts-, oder 72 Volumprozente garen Kalk.

Die Temperatur, bei welcher das Brennen der Kalksteine geschieht, ist wegen der vielen fremden Einmengungen, welche dieselben meistens enthalten, betreffs der Güte des daraus gebrannten Kalkes von dem größten Einfluß. Enthält ein Kalkstein viel Thonerde, Kieselerde oder Talkerde, so brennt er sich bei starkem Feuer leicht todt, d. h. die Thonerde und Kieselerde verbinden sich che-

misch mit dem Kalk und verhindern diesen dadurch, sich mit Wasser zu löschen. Für die Darstellung eines guten Luftmörtels sind daher derartige Kalksteine entweder ganz zu verwerfen, oder nur mit großer Vorsicht zu brennen. Man wendet den gelöschten Kalk stets mit feinem quarzigem Sand gemengt, als Mörtel an, indem der Kalk die Kieselerde in geringer Menge auflöst und damit zu einem festen, sehr basischen kieselsauren Kalk austrocknet, der die innigste Adhäsion des übrigen Kalkes mit den Quarzkörnern vermittelt. Die größte Menge des Kalkes bleibt jedoch unverbunden als Kalkhydrat in dem Mörtel, und wird erst nach und nach, unter Abgabe des Wassers, durch die Kohlensäure der Luft, in steinharten kohlensauren Kalk umgewandelt. Es ist also nicht die ursprüngliche Güte des Kalkes, welches die Festigkeit des Mörtels in altem Mauerwerk bedingt, sondern seine allmälige Umwandlung in kohlensauren Kalk. Bewahrt man gelöschten Kalk längere Zeit in Gruben auf, so schließt der Kalk die darin befindlichen Quarztheilchen vollständig auf, so daß der Kalk viel zarter und schlüpferiger wird und beim Austrocknen auch besser bindet und fester wird. Man muß ihn jedoch beim Aufbewahren, mit Wasser bedeckt halten, damit die Kohlensäure der Luft nicht zu sehr darauf einwirkt. Dem Angriff des Wassers widersteht der frische Mörtel wegen der Löslichkeit des Kalkhydrats nur sehr schlecht und selbst in alten Mauern wird er durch den Kohlensäuregehalt des Tagwassers mehr oder weniger fortgeführt. Man wendet deßhalb für Wasserbauten den hydraulischen Mörtel, oder auch wohl Cäment genannt, an, ein inniges Gemenge von Kalkhydrat mit kieselsaurer Thonerde (Thon), das die Eigenschaft besitzt, mit Wasser angerührt, langsam zu wasserhaltiger kieselsaurer Thonerde-Kalkerde, zu erhärten. An der Luft erstarrt der hydraulische Mörtel schneller, indem er zugleich noch Kohlensäure aufnimmt, doch wird er dadurch nicht so fest. Zu der Darstellung des hydraulischen Mörtels wendet man sehr kieselige und thonige Kalksteine (Cämentsteine) an, welche in kleinen tonnenförmigen Brennöfen mit Brennmaterial geschichtet, gebrannt werden. Der zum Theil große Gehalt von Kieselerde in den Cämentsteinen veranlaßt, daß stets ein Theil sich todt brennt, weshalb nach jedem Brand die einzelnen Stücke sortirt werden müssen; hierauf werden sie gepocht und gemahlen, und vor der Anwendung meist noch mit $^1/_3$ bis $^1/_2$ Th. feinem Quarzsand gemengt. — Zu den berühmtesten Cämenten gehört der römische oder Patent-Cäment: derselbe wird in England aus Knollen eines Mergelkalksteines, welcher im Durchschnitt 18% Kieselsäure, 7% Thonerde und 7% Eisen- und Manganoxydul enthält, dargestellt. In Deutschland fabricirt man einen vorzüglichen Wassermörtel aus einem Kalkstein, welcher im Durchschnitt 25% kieselsaure Thonerde enthält. In Ermangelung eines guten natürlichen Cämentsteines stellt man auch in neuerer Zeit viel künstlichen Cäment dar, indem man mergeligen Kalk pulvert, mit Thon zusammenknetet, zu Steinen formt, diese brennt und zu feinem Pulver mahlt. In manchen Gegenden bereitet man auch einen guten Wassermörtel dadurch, daß man fetten Kalk mit einem geeigneten Zuschlag, der aus leicht aufschließbarem kieselsaurer-Thonerde-Kali besteht, ver-

mengt. Die berühmtesten solcher Zuschläge sind die römische **Puzzolane** und der **Traß**, letzterer eine vulkanische Asche, die von besonderer Güte im Brohlthal in der Eifel vorkommt.

Calcium und Schwefel. Die Verbindungen dieser beiden Elemente werden wie die entsprechenden des Bariums dargestellt, und verhalten sich diesen ähnlich. Das **Calciumsulfhydrat** CaS + HS, welches sich durch direktes Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalkmilch bildet, und in unreinem Zustand in den Kalkreinigern der Leuchtgasfabriken als Nebenprodukt erhalten wird, wirkt sehr erweichend auf die Substanz der Haare, zugleich aber auch ätzend auf die Epidermis, so daß man diese Eigenschaft nur zur Enthaarung in den Gerbereien anwenden kann.

Haloidsalze.

Chlorcalcium CaCl = 55,5 oder 694, in 100 Th. 36,07 Ca und 63,93 Cl. Kommt in großer Menge im Meerwasser und in den meisten Soolquellen vor, aus denen man es durch Eindampfen gewinnen kann. Außerdem bildet es sich als Nebenprodukt bei der Darstellung des kohlensauren Ammoniaks und Salmiakgeistes (vgl. S. 182), oder bei der Darstellung von Kohlensäure, aus Marmor, mittelst Salzsäure. Das geschmolzene Chlorcalcium ist eine weiße faserige Masse, die mit Begierde aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und allmälig zerfließt. Die Lösung hat einen stark salzigen Geschmack und reagirt in der Regel alkalisch, indem sich beim Schmelzen ein wenig Aetzkalk bildet. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt es mit 6 Aeq. Wasser in großen prismatischen Krystallen. Bei höherer Temperatur eingedampft, verliert es 4 Aeq. Wasser und hinterläßt eine poröse Masse, die zum Füllen von Trockenröhren besonders geeignet ist. Die 2 letzten Aeq. Wasser verliert es erst in der Glühhitze. Aus einer warmen alkoholischen Lösung von Chlorcalcium krystallisirt eine Verbindung desselben mit Alkohol. Bei seiner häufigen Anwendung zum Trocknen von Gasen ist die Eigenschaft des geschmolzenen Salzes, Ammoniakgas und wegen seinem Aetzkalkgehalt auch eine geringe Menge Kohlensäure zu absorbiren, von Interesse.

Fluorcalcium, CaFl = 39 oder 490, bildet das in der Natur sowohl derb, als in schönen Würfeln und Octaëdern vorkommende Mineral **Flußspath**. Derselbe ist farblos, oft aber auch gelb, grün oder blau gefärbt, phosphorescirt beim Erwärmen mit grünem oder violettem Lichte; vor dem Löthrohr ist er zu einem farblosen Glase schmelzbar. Im gepulverten Zustand, mit Schwefelsäure übergossen, entwickelt er Flußsäure, welche das Glas stark angreift. Er ist in Wasser und Säuren fast unlöslich. Das durch Zersetzung von Chlorcalcium und Fluorkalium dargestellte Fluorcalcium ist ein weißer Niederschlag. Der Flußspath dient zur Darstellung der verschiedenen Fluorverbindungen, und namentlich als Zuschlag beim Schmelzen von Erzen, um die Bildung leicht flüssiger Schlacken zu befördern.

Sauerstoffsalze.

Kohlensaurer Kalk $CaO . CO_2 = 50$ oder 625, findet sich, wie schon angeführt, sehr verbreitet in der Natur; in reinerem Zustand bildet er den Kalkspath (Doppelspath) und den Arragonit, welche dimorph sind; weniger rein, meist durch Eisenoxyd, Kieselerde, Thonerde und Talkerde verunreinigt, bildet er den Marmor, den Tropfstein, den lithographischen Stein, die Kreide, den Dolomit, sowie die große Zahl anderer Kalksteine. Außerdem kommt er im Pflanzen- und Thierreich vor, so bildet er z. B. den wesentlichsten Bestandtheil der Muschelschaalen. In aufgelöster Form ist er in fast allen kohlensäurehaltigen Quellen, namentlich den Mineralquellen, enthalten, aus denen er sich zuweilen in beträchtlicher Menge absetzt (Travertin, Sprudelstein, Dornstein u. s. w.). Der farblose Kalkspath und der weiße carrarische Marmor sind die reinsten Arten von natürlichem kohlensaurem Kalk, und werden deßhalb zu chemischen Zwecken fast ausschließlich angewandt. Chemisch rein erhält man ihn leicht durch doppelte Zersetzung von Chlorcalciumlösung und kohlensaurem Ammoniak, Auswaschen und Trocknen des Niederschlags. In dieser Form bildet er ein weißes krystallinisches Pulver. Er ist in reinem Wasser höchstens zu $^1/_{15000}$ löslich; kohlensäurehaltiges Wasser löst ihn dagegen viel leichter, schlägt ihn aber in Berührung mit der Luft, durch Entweichen der Kohlensäure, wieder nieder (s. oben). Er hat, wie bekannt, die mannigfachste Anwendung.

Schwefelsaurer Kalk (Gyps) $CaO . SO_3 + 2HO = 86$ oder 1072, in 100 Th. 32,55 CaO 46,51 SO_3 und 20,94 HO. Dieses Kalksalz kommt ebenfalls ziemlich verbreitet vor, und zwar wasserfrei als Anhydrit, und wasserhaltig als Gyps, Marienglas, Alabaster u. s. w. Da der Gyps in 333 Th. Wasser löslich ist, so findet er sich in dem meisten Quellwasser in geringer Menge gelöst. Er kann leicht künstlich dargestellt werden und wird häufig als Nebenprodukt, so z. B. bei der Darstellung der Phosphorsäure aus gebrannten Knochen, erhalten. Der Anhydrit kommt in rhombischen Pyramiden und Tafeln vor, der Gyps in schiefen rhombischen Prismen. Dieser verliert schon bei 120° sein Krystallwasser und verwandelt sich in eine weiße, mehlige Masse, nimmt es aber, wenn man ihn mit Wasser zu einem Brei anrührt, bald wieder auf, und erhärtet unter geringer Erwärmung zu einer festen Masse. Auf diese Eigenschaft gründet sich die vorzüglichste Anwendung des Gypses, zum Gießen und Abformen von Sculpturgegenständen, zur Darstellung des Stucks u. s. w. Erhitzt man den Gyps weit über die Temperatur, bei welcher er das Wasser abgibt, so nimmt er dasselbe später nur schwierig und selbst gar nicht mehr auf; solchen Gyps nennt man deßhalb todt gebrannt. Für das Brennen des Gypses ist daher eine viel niedrigere Temperatur als zum Kalkbrennen erforderlich; doch kann man dasselbe auch recht gut in Oefen ausführen. In den gewöhnlichen aus 4 Mauern bestehenden Gypsöfen bildet man auf der Sohle aus größeren Gypsstücken Feuergassen und schichtet über

diese die kleineren Brocken so weit auf, daß die heißen Gase von den Feuerungen aus, welche mit Reisholz gespeist werden, noch leicht die ganze Masse durchziehen können. Der Gyps fällt hierbei aber nie von gleicher Beschaffenheit (Gaare) aus, es sind deßhalb die backofenartigen Oefen bei weitem vorzuziehen. Dieselben werden nur schwach gefeuert und der Gyps in kleinen zerschlagenen Stückchen eingebracht. Der in diesen oder den vorigen Oefen gebrannte Gyps wird, nach dem Sortiren, gemahlen. Für feinere Gypssorten pulvert man den ungebrannten Gypsstein und brennt ihn in kupfernen oder eisernen Kesseln, wobei er während des Entweichens des Wassers so beweglich wird, daß er einer milchigen Flüssigkeit gleicht. Da selbst der feinste Gyps nach dem Gießen stets eine sehr poröse Masse liefert, die stark Feuchtigkeit einzieht und vom Wasser bald aufgelockert wird, so präparirt man häufig den Gyps, um ihn theils fester, theils unempfindlich gegen Feuchtigkeit zu machen. Zu ersterem Zweck wendet man gegenwärtig das Alauniren des Gypses an. Man legt nämlich die Gypsstücke vor dem Brennen 5 bis 6 Stunden in eine concentrirte Kalialaunlösung, läßt ihn dann an der Luft trocknen, brennt ihn hierauf bei schwacher Rothglühhitze, mahlt ihn dann und rührt ihn beim Gießen mit einer verdünnten Alaunlösung an. Er erhärtet dann zwar nur langsam, wird aber so fest, daß er steinartig und an den Kanten durchscheinend wird; auch widersteht er dann den Witterungseinflüssen ziemlich gut. Gegen Feuchtigkeit schützt man den Gyps am besten durch Tränken mit Leinölfirniß, oder mit geschmolzenem Stearin (Stearinsäure). Wendet man zum Gießen des Gypses dünnes Leimwasser, oder eine Lösung von Gummi-Arabicum an, so wird er auch sehr fest, widersteht aber der Feuchtigkeit nicht. Die nächstwichtigste Anwendung des Gypses ist die als Düngungsmittel. Seine Wirkung auf den Feldern beruht darauf, daß der Gyps durch das kohlensaure Ammoniak der Atmosphäre und des Regenwassers eine langsame, aber fortwährende Zersetzung erfährt, durch die das flüchtige kohlensaure Ammoniak in nichtflüchtiges schwefelsaures Ammoniak umgewandelt wird. Der größte Theil des durch den Regen auf den Boden geführten Ammoniaks wird daher, durch die Gegenwart des Gypses, im Boden fixirt, und trägt dadurch, gleich einer entsprechenden Menge eines guten stickstoffreichen Düngers, zur Ernährung der Pflanzen bei (vgl. S. 136).

Phosphorsaurer Kalk. Diese Verbindung existirt in mehreren Sättigungsstufen. Der in der Natur vorkommende phosphorsaure Kalk ist stets nach der Formel $_3CaO \cdot PO_5$ zusammengesetzt und führt je nach Vorkommen und Zusammensetzung die Namen Apatit, Phosphorit, Osteolit. Er ist ziemlich in der Natur verbreitet, kommt aber nur sehr selten in größerer Menge vor. Auch findet er sich im Pflanzen- und Thierreich, namentlich ist er in dem Knochengerüste der Thiere in beträchtlicher Menge angehäuft. Der phosphorsaure Kalk ist daher auch von besonderer Bedeutung bei dem Wachsthum der Pflanzen und der Ernährung der Thiere. — Fällt man eine Lösung von Chlorcalcium mit phosphorsaurem Natron, so erhält man einen weißen Niederschlag

$= 2CaO . HO + PO_5$. Digerirt man diesen Niederschlag mit Ammoniak, so geht er in den gewöhnlichen dreibasischen phosphorsauren Kalk über. Bei der Darstellung der Phosphorsäure aus gebrannten Knochen erhält man sauren phosphorsauren Kalk $CaO . 2 HO + PO_5$. Die Knochenerde soll nach der Formel $8 CaO . 3 PO_5$ zusammengesetzt sein. Der gewöhnliche phosphorsaure Kalk ist im Wasser fast unlöslich, in geringer Menge dagegen in Kohlensäure oder Kochsalz oder Ammoniaksalze haltendem Wasser; er ist leicht löslich in allen verdünnten Säuren, aus welchen er durch Ammoniak wieder unverändert niedergeschlagen wird, so daß er leicht für Thonerde gehalten werden kann; heiße Kalilösung entzieht ihm nur theilweise die Phosphorsäure.

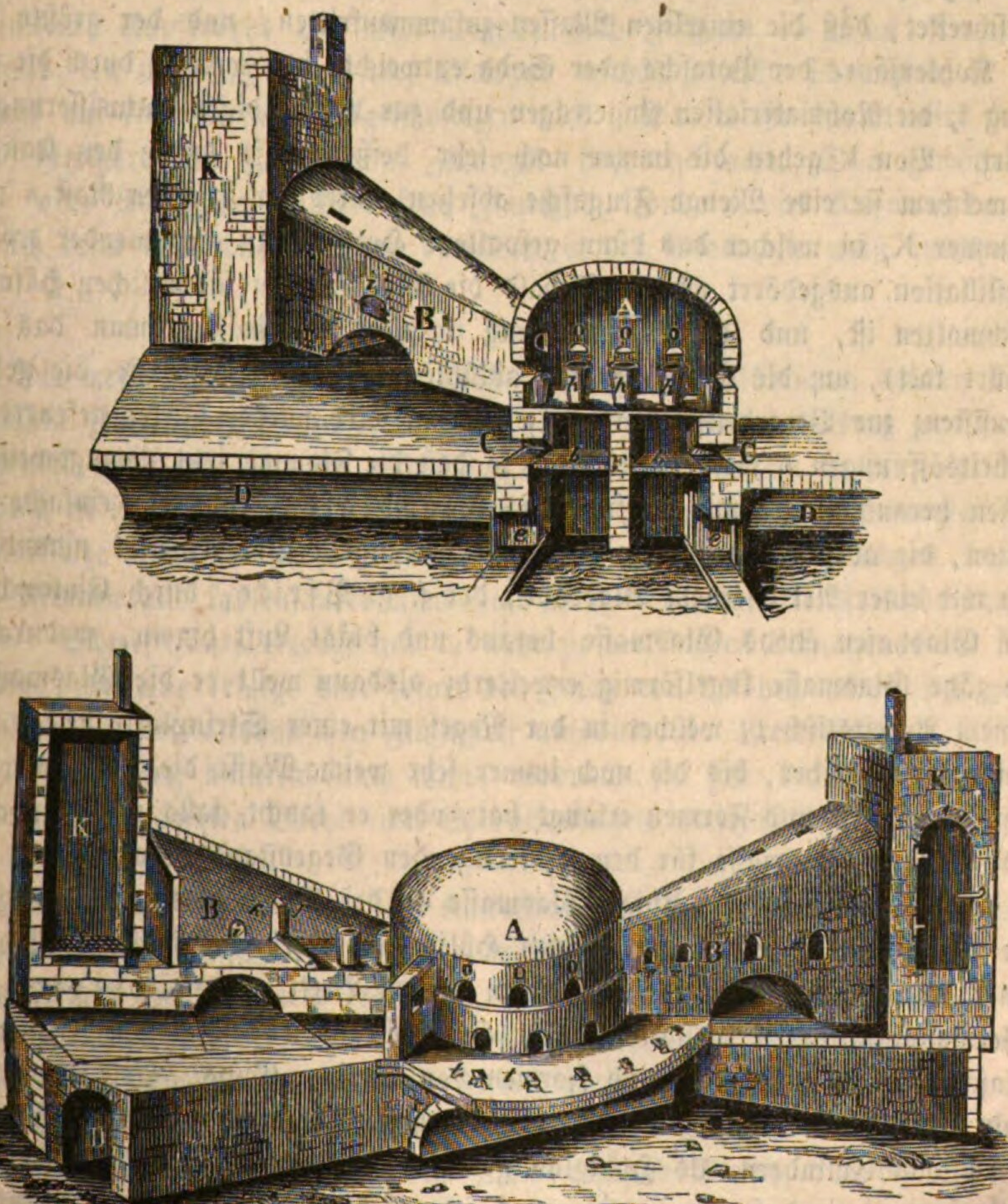
Unterchlorigsaurer Kalk (Chlorkalk, Bleichkalk) $CaO . ClO$ gemengt mit CaO und $CaO . HO$ Bringt man frisches Kalkhydrat in eine Atmosphäre von Chlorgas, so wird dieses verschluckt, indem sich unterchlorigsaurer Kalk und Chlorcalcium bilden ($2 CaO + 2 Cl = CaO . ClO + CaCl$.) Zum Gelingen dieser Darstellung ist es erforderlich, einen großen Ueberschuß von Kalkhydrat anzuwenden, indem sonst der Kalk sich leicht durch die Absorption erwärmt, wodurch er in chlorsauren Kalk und Chlorcalcium zersetzt wird ($3 (CaO . ClO) = CaO . ClO_5 + 2 Ca Cl$). Man wendet daher bei der Fabrikation des Bleichkalkes das 2 bis 3fache vom Kalkhydrat an, als man zur Bildung von unterchlorigsaurem Kalk eigentlich bedürfte. Der im Handel vorkommende Chlorkalk ist ein schwach Feuchtigkeit anziehendes, weißes, lockeres Pulver, von eigenthümlichem chlorartigem Geruch und Geschmack. Er ist zum Theil im Wasser löslich. Die Lösung reagirt stark alkalisch, und wirkt stark zerstörend (bleichend) auf alle Pflanzenstoffe, indem die unterchlorige Säure des Salzes durch ihren Sauerstoff den Farbstoff oxydirt, während das Chlor an Calcium gebunden zurückbleibt. In direktem Sonnenlicht wird er ebenfalls in chlorsauren Kalk und Chlorcalcium zersetzt, auch die Kohlensäure der Luft zersetzt ihn in freie unterchlorige Säure und kohlensauren Kalk; seine Lösung entwickelt in der Siedhitze Sauerstoff. Da der Chlorkalk gegenwärtig ein höchst wichtiges Bleichmittel für die Kattun-, Leinen- und Papierfabrikation ausmacht, so stellt man denselben in den chemischen Fabriken in großer Menge dar. Man breitet zu diesem Zweck das Kalkhydrat entweder in großen hölzernen Kasten, oder in steinernen Gewölben auf Horden aus, und leitet in diese das Chlorgas, welches bei größerem Betriebe aus großen Trögen entwickelt wird, die aus einem großen kieseligen Sandsteinblock oder auch aus einzelnen Platten dieses Steines gefertigt sind, bei weniger gutem Material der Art werden sie mit dickem Blei ausgekleidet.

Kieselsaurer Kalk kommt in der Natur sehr häufig vor; in reinem Zustand bildet er den Tafelspath, in Verbindung mit kieselsaurem Kali oder Natron bildet er das Glas, und ist deßhalb in technischer Beziehung von hoher Bedeutung. In manchen Glassorten ist jedoch der Kalk entweder zum Theil oder ganz durch Bleioxyd ersetzt.

Das Glas ist als ein Gemenge verschiedener Silicate und Doppelsilicate von sehr wechselnder Sättigung zu betrachten. Nach der Zusammensetzung und Sättigung unterscheidet man sehr verschiedene Sorten, von denen die nachgenannten die wesentlichsten sind: 1) das Kron-, Tafel- oder Spiegelglas; es besteht aus kieselsaurem Kali oder Natron mit kieselsaurer Kalkerde und hat ungefähr ein Sättigungsverhältniß von 1 : 4 bis 1 : 6 und ein spec. Gew. von 2,4 bis 2,6; 2) Flaschenglas; es besteht ebenfalls aus kieselsaurem Kali und Natron mit kieselsaurer Kalkerde, Bittererde, Thonerde, Eisenoxydul und Manganoxydul, mit dem Sättigungsverhältniß 1 : 1,5 bis 1 : 2,5 und einem spec. Gew. von 2,6 bis 2,8; 3) Krystallglas, Flintglas und Straß; in ersterem ist das Sättigungsverhältniß 1 : 6,5 bis 1 : 10, im Flintglas wie 1 : 3,5 bis 1 : 6 und in letzterem etwa 1 : 3; ihr spec. Gew. variirt durch den verschiedenen Bleioxydgehalt von 3 bis 5. Das Kaliglas ist unter allen das schwerschmelzbarste, und widersteht dem Angriff chemischer Agentien am vollkommensten; leichter schmelzbar ist das Soda- oder Natronglas; am leichtesten schmelzbar ist das bleioxydhaltige. Durch einen größeren Zusatz von Kieselerde und Kalk kann die Schwerschmelzbarkeit des Glases beträchtlich erhöht werden. Da sich in sehr hoher Temperatur das Alkali verflüchtigt, so wird es leicht durch längeres Schmelzen schwerschmelzbarer, welches so weit gehen kann, daß das Glas beim Erkalten entglast wird, d. h. sich in eine weiße krystallinische Masse (Reaumür'sches Porzellan) verwandelt. Die vorzüglichsten Materialien zur Glasbereitung sind für feinere Glassorten: Quarz, Flintstein oder weißer eisenfreier Quarzsand, gereinigte Potasche, Soda, Glaubersalz, guter gebrannter Kalk oder Kreide, Mennige und weißes Heerd- oder Bruchglas; für gewöhnliche Glassorten: Sand, Holzasche oder Aescher (ausgelaugte Asche), schwefelsaures Kali, Kochsalz, schlechte Sodaarten, Kalk oder Gyps, Hüttenschlacken, Basalt u. s. w. Um auch aus diesen unreinen Materialien noch ein durchsichtiges und möglichst helles Glas zu schmelzen, setzt man häufig noch reduzirende oder oxydirende Mittel zu, als Kohle, Salpeter, Braunstein, Mennige, arsenige Säure 2c. Die Kohle wirkt besonders auf die schwefelsauren Salze, verwandelt sie in Schwefelsalze, die dann durch die Kieselsäure leichter zerlegt werden. Die oxydirenden Mittel wirken dagegen zerstörend auf einen Ueberschuß von Kohle, welcher das Glas trüb macht, und verwandeln vor Allem das die Glasmasse stark färbende Eisenoxydul, in das viel geringer färbende Eisenoxyd. Bei dem Schmelzen ordinärer Glassorten scheidet sich der Ueberschuß von schwefelsauren Salzen und Kochsalz meist auf der Oberfläche der Glasmasse als sog. Glasgalle aus. Das Gemenge, welches zur Darstellung einer bestimmten Glassorte eingeschmolzen wird, heißt der Glassatz. In Frankreich besteht dieser z. B. aus 100 Th. eisenfreiem Quarzsand, 35 bis 40 Th. Kreide, 30 bis 35 Th. Soda und 180 bis 200 Th. Glasscherben; das sächsische aus 50 Th. Quarz, 25 Th. Glaubersalz, 2 Th. Kohle und 5 bis 6 Th. Kalk; das englische Krystallglas aus 120 Th. weißem Quarzsand, 40 Th. Potasche, 35 Th. Bleiglätte und 12 Th. Salpeter; das böhmische Glas aus

100 Th. Quarz, 10 Th. Kalk und 30 Th. Potasche; ordinäres Flaschenglas besteht nach der Analyse, in 100 Th., im Durchschnitt aus: 46 Th. Kieselerde, 14 Th. Thonerde, 6 Th. Eisenoxyd, 28 Th. Kalk und 6 Th. Kali. Der Straß ist eine sehr reine Glasmasse, die zur Anfertigung der künstlichen Edelsteine benutzt wird; man schmilzt ihn aus 100 Th. Bergkrystall, 150 Th. Mennige, 54 Th. Kalihydrat, 7 Th. Borsäure und $\frac{1}{3}$ Th. arseniger Säure. Das Schmelzen des Glassatzes geschieht in großen, etwa 4 Fuß hohen Tiegeln den s. g. Glashäfen, welche auf den Glashütten aus einem Gemenge von sehr feuerfestem Thon, mit einem reichlichen Zusatz von Charmotte (gröbliches Pulver alter Tiegelstücke), gefertigt werden. Diese Tiegel werden, nachdem sie in eigenen Oefen oder in dem Glasofen selbst gut gebrannt sind, mit dem Glassatz beschickt und in den Ofen eingesetzt. Die Glasöfen bestehen in Deutschland, wo man noch allgemein dieselben mit Holz feuert, wie Fig. 32 a und b

Fig. 32 a und b.



zeigt, aus einem ovalen überwölbten Raum A, welcher mit zwei oder mehreren Kammern B und B', welche zum Vorwärmen der Materialien sowie zum Kühlen der fertigen Glaswaaren dienen, in Verbindung stehen. b und b bilden den Rost zweier länglicher Feuerräume, welche mit der Hüttensohle in gleicher Höhe liegen, und die durch die Feuerbrücke E von einander getrennt sind. Die Feuerungen werden durch die Oeffnungen C mit Holz beschickt und durch den unter der Hüttensohle liegenden Kanal D und die Oeffnungen e mit Luft versehen; um jedoch den Zug genau reguliren zu können, sind die Oeffnungen c und e mit eisernen Thüren versehen und in der Regel geschlossen. Die Flamme verbreitet sich von den Feuerungen aus in dem ganzen Schmelzraum A, umspielt die nach beiden Seiten des Ofens auf den gemauerten Bänken stehenden Glashäfen h, und entweicht zu beiden Seiten durch mehrere Oeffnungen in die Kammern B und B'. Der Raum B ist durch eine durchbrochene Wand in zwei Theile l und k getrennt, l dient zum Vorwärmen der Glashäfen und des Glassatzes, welches bei der hohen Temperatur, welche hier herrscht, so weit vorschreitet, daß die einzelnen Massen zusammenfritten, und der größte Theil der Kohlensäure der Potasche oder Soda entweicht; in k werden, durch die Oeffnung i, die Rohmaterialien eingetragen und zur vollständigen Entwässerung calcinirt. Von k gehen die immer noch sehr heißen Gase durch den Kanal m, in welchem sie eine Menge Flugasche absetzen, unter den eisernen Rost s in die Kammer K, in welcher das dünn gespaltene Holz bis zu beginnender trockener Destillation ausgedörrt wird. Sobald die Glasmasse in sämmtlichen Häfen gut geschmolzen ist, und die Blasenbildung beendet ist, mäßigt man das Feuer (schürt kalt), um die Masse so weit abkühlen zu lassen, daß sie die gehörige Consistenz zur Verarbeitung erlangt; hierauf wird wieder stärker gefeuert, die Arbeitsöffnungen o werden geöffnet, so daß die Flamme jetzt vorzugsweise aus diesen herausschlägt; nun beginnt das Glasblasen, eine sehr einfache Operation, die aber viel manuelle Fertigkeit verlangt. Der Arbeiter nimmt nämlich mit einer Art eisernem Blasrohr, der s. g. Pfeife, durch Eintauchen in den Glashafen etwas Glasmasse heraus und bläst Luft hinein, wodurch sich die zähe Glasmasse kugelförmig erweitert; alsdann wellt er die Glasmasse auf seinem Arbeitstisch t, welcher in der Regel mit einer Steinplatte belegt ist, so lange hin und her, bis die noch immer sehr weiche Masse die beste Temperatur zum Ausblasen und Formen erlangt hat; oder er taucht, falls er eine noch größere Menge Glasmasse für den zu fertigenden Gegenstand bedarf, noch so oft in den Hafen, bis die nöthige Glasmasse an der Pfeife haftet, dann bläst er die Masse weiter auf; formt sie mit Hülfe eines sehr einfachen Instruments, einer Art eisernen Scheere, und einem kleinen Brett, Streichbrett, zu den allermannigfaltigsten Gestalten. Für Hohlgläser von bestimmtem Inhalt, wie Flaschen &c., benützt man auch Formen von Stein, Gyps, Holz oder Metall und bläst sie in diesen aus. Auch das meiste Tafelglas wird zunächst in der Form von Cylindern, als Hohlglas geblasen, und diese dann auf einer Seite aufgesprengt, und in einem eigenen Ofen, Streckofen, so weit erhitzt, daß

sie wieder erweichen und vollständig geebnet werden können. Größere Spiegelgläser werden jedoch auf Bronzetafeln gegossen und die Glasmasse darauf gleichmäßig ausgewellt. Alle Glasgeräthe müssen nun, um sie vor dem Zerspringen zu hüten, langsam abgekühlt werden, und zwar das ordinäre grünliche Glas in der Regel langsamer, als das weiße, besonders müssen Glasgefäße, welche, wie chemische Geräthschaften, einen raschen Temperaturwechsel ertragen sollen, möglichst gut und sorgfältig gekühlt werden. Man bringt das Glas zu diesem Zweck, sobald es fertig geformt ist, sofort in den bis zur dunkeln Rothgluth erhitzten Kühlofen B', in welchem man es während mehrerer Tage allmälig erkalten läßt.

Um gefärbte Gläser darzustellen, werden den Glasmassen verschiedene Metalloxyde zugesetzt; für roth Goldpurpur, Kupferoxydul oder Eisenoxyd; für blau Kobaltoxyd; für violett Braunstein; für gelb Eisenoxyd, Antimonglas, Mennige; für grüngelb Uranoxyd; für grün Chromoxyd, Kupferoxyd, Antimonglas und Kobaltoxyd, Nickeloxyd und Uranoxyd; für schwarz ein Gemenge von Braunstein, Kupferoxyd und Kobaltoxyd, auch Iridium. — Das Email ist ebenfalls ein Glasfluß, der viel Bleioxyd enthält, leicht schmelzbar ist und meistens auf edle Metalle aufgeschmolzen wird. Das weiße Email wird durch einen beträchtlichen Zusatz von Zinnoxyd hervorgebracht. Das gewöhnliche Bein- oder Milchglas enthält kein Zinnoxyd, sondern viel Knochenerde, so daß sich beim Erkalten ein Theil derselben in der Glasmasse weiß ausscheidet.

Kennzeichen der Kalksalze.

Die meisten Kalksalze sind im Wasser löslich, die unlöslichen werden durch verdünnte Salz- oder Salpetersäure gelöst. Oxalsäure, besonders oxalsaures Ammoniak, fällt die Kalkerde vollständig aus ihren Lösungen; dieser weiße Niederschlag ist in Oxalsäure und Essigsäure so gut wie unlöslich. Ammoniak fällt die Kalksalze nicht, kaustische Alkalien nur aus concentrirten Lösungen, kohlensaure Alkalien und kohlensaures Ammoniak schlagen kohlensaure Kalkerde daraus nieder. Schwefelsäure erzeugt nur in nicht zu verdünnten Lösungen einen Niederschlag, derselbe erfolgt aber sofort bei Zusatz von Alkohol, indem der gebildete Gyps in der alkoholischen Flüssigkeit unlöslich ist. Kieselflußsäure fällt sie nicht, Gypslösung natürlich auch nicht, wodurch sie sich hinlänglich von den ihnen nahe verwandten Baryt- und Strontiansalzen unterscheiden.

Die meisten Verbindungen der Kalkerde waren schon im Alterthum bekannt, doch wurde die chemische Natur vieler derselben erst im Laufe des vorigen und gegenwärtigen Jahrhunderts ermittelt: dieß gilt namentlich vom Aetzkalk, dem Gyps, der Knochenerde u. s. w. Glas verstanden schon die Phönizier zu bereiten, und Kalk und Gyps wurden schon im Alterthum gebrannt. Der Bleichkalk wurde aber erst 1798 von Tennant entdeckt, und das Calcium zu Anfang dieses Jahrhunderts ziemlich gleichzeitig von Seebeck und Davy aus der Kalkerde abgeschieden.

Magnesium

Magnesium Mg = 12,0 oder 150.

Das Magnesium ist ein fast beständiger Begleiter der Verbindungen des Calciums und kommt deßhalb, wenn auch in geringer Menge, doch sehr verbreitet und meist in denselben Verbindungen, als das Calcium, vor. Es ist ein silberweißes, glänzendes, hartes, aber dehnbares Metall; schmilzt bei beginnender Rothglühhitze, verflüchtigt sich in der Weißglühhitze und verbrennt an der Luft mit rother Flamme. In trockener Luft bleibt es unverändert, in feuchter oxydirt es sich oberflächlich, auch zersetzt es das Wasser erst in der Wärme. Das Magnesium wurde zuerst, wie die vorhergehenden Metalle, mit Hülfe der Electricität aus seinem Oxyde abgeschieden; später lernte man es durch Erhitzen von Chlormagnesium mit Kalium oder Natrium und Auswaschen der geschmolzenen Masse mit kaltem Wasser, darstellen.

Magnesium und Sauerstoff (Magnesiumoxyd, Magnesia, Talkerde, Bittererde) MgO = 20 oder 250, in 100 Th. 60 Mg und 40 O. Diese Verbindung ist die einzige Oxydationsstufe des Magnesiums. Es ist ein feines, weißes, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver, das nur in den allerhöchsten Hitzegraden, die wir im Stande sind hervorzubringen, eine geringe Schmelzbarkeit zeigt. In Wasser ist es nur in sehr geringer Menge löslich, so daß die wässerige Lösung nur schwach alkalisch reagirt. Mit 1 Aeq. Wasser bildet es das Magnesiahydrat MgO . HO, welches den in der Natur vorkommenden Brucit bildet. Die Magnesia erhält man leicht durch Glühen der basisch kohlensauren Magnesia, woher sie auch den Namen gebrannte Magnesia führt.

Haloidsalze.

Chlormagnesium MgCl = 47,5 oder 594. Es macht einen Bestandtheil des Meerwassers aus, und ist in größerer Menge in vielen Salzsoolen enthalten. In wasserfreiem Zustand ist es eine weiße krystallinische Masse, welche in der Rothglühhitze ohne Zersetzung schmilzt. Aus der Luft zieht es rasch Feuchtigkeit an, und zerfließt allmälig. In Wasser oder Weingeist löst es sich wie Kalihydrat, unter Erhitzung auf. Mit 6 Aeq. Wasser krystallisirt es in säulenförmigen Krystallen, die aber ebenfalls an der Luft Feuchtigkeit anziehen und zerfließen. Dampft man die wässerige Lösung an der Luft ab, so bildet sich Salzsäure, und es scheidet sich etwas Magnesia aus, die beim Auflösen der eingedampften Masse zurückbleibt. Man kann daher das Chlormagnesium nicht durch direktes Abdampfen seiner wässerigen Lösung wasserfrei erhalten, sondern muß zu der Lösung so viel Salmiak hinzufügen, daß Ammoniak keine Fällung mehr darin erzeugt; dampft man nun ab und erhitzt den Rückstand bis zur

vollständigen Verflüchtigung des Salmiaks, so erhält man es unzersetzt wasserfrei. Das in den Mutterlaugen der Salinen enthaltene Chlormagnesium bildet häufig das Material zur Darstellung der kohlensauren und schwefelsauren Magnesia.

Sauerstoffsalze.

Kohlensaure Magnesia. Das wasserfreie Salz kommt in der Natur unter dem Namen Magnesit vor; mit kohlensaurem Kalk gemengt bildet es den Bitterspath, und eine ganze Gebirgsart, den Dolomit. Künstlich hat man es bis jetzt nur in Verbindung mit 3 Aeq. Wasser erhalten können. Wichtiger ist die basisch-kohlensaure Magnesia (magnesia alba) $5\,MgO\,.\,4\,CO_2\,.\,5\,HO = 233$ oder 2912,5. Sie bildet ein äußerst zartes, lockeres, weißes Pulver, ohne Geruch und Geschmack, das in Wasser fast ganz unlöslich ist, in Säuren sich dagegen leicht unter Aufbrausen löst. Geglüht verliert es das Wasser und die Kohlensäure, und verwandelt sich in Magnesia.

Man stellt sie, wegen ihrer ausgedehnten Anwendung in der Medicin, fabrikmäßig, in der Weise dar, daß man eine heiße Lösung von schwefelsaurer Magnesia mit kohlensaurem Kali versetzt, und die Flüssigkeit längere Zeit bis zum Sieden erhitzt; hierdurch wird die bei der ersten Fällung gebildete lösliche doppelt-kohlensaure Magnesia in freie Kohlensäure, welche entweicht, und in das basische Salz zerlegt. Aus den Mutterlaugen mehrerer Salinen, welche neben dem Chlormagnesium viel Chlorcalcium enthalten, setzt man unreines kohlensaures Ammoniak, in der Form von faulendem Harn, zu; hierdurch schlägt sich zunächst kohlensaurer Kalk, und dann kohlensaure Magnesia nieder, deren Niederschlag viel voluminöser und leichter, als der des Kalks ist, so daß er sich bei längerer Ruhe stets über dem Kalksalz absetzt. Man schöpft ihn oben ab, und reinigt ihn durch Schlämmen und Auswaschen. Um die Magnesia in die vom Handel verlangte Form länglicher viereckiger Stücke zu bringen, schöpft man den breiigen Niederschlag in hölzerne Formen, die mit Leinwand ausgelegt sind; nachdem das Wasser so weit abgelaufen und eingetrocknet ist, daß man die Stücke, unbeschadet ihrer porösen Beschaffenheit, aus den Formen nehmen kann, trocknet man sie in warmer Luft vollständig aus.

Schwefelsaure Magnesia (Bittersalz) $MgO\,.\,SO_3 + 7\,HO = 123$ oder 1537,5. Es ist ebenfalls ziemlich verbreitet und kommt, wie das Chlormagnesium, besonders im Quell-, Fluß- und Meerwasser vor; besonders reich sind daran die sog. Bitterwässer, als zu Epsom in England, Seidlitz, Seidschütz, Püllna in Böhmen u. s. w. Es krystallisirt in großen, farblosen, geraden, rhombischen Prismen und Pyramiden; bei gestörter Krystallisation nimmt es die Form kleiner, nadelförmiger oder spießförmiger Krystalle an. Es verwittert in warmer Luft, löst sich in 2 Th. kaltem und ungefähr in gleichen Theilen heißem Wasser, nicht in Alkohol; seine Lösung reagirt neutral. In der Wärme schmilzt es in seinem Krystallwasser, wird dann durch Verdampfen des

Wassers fest, und schmilzt erst wieder in starker Glühhitze ohne Zersetzung. Es ist durch einen eigenthümlichen, kühlend salzigen, hinterher intensiv bittern Geschmack ausgezeichnet. — Aus den Bitterwässern kann es einfach durch Eindampfen erhalten werden, aus den Mutterlaugen der Soolquellen schlägt man gewöhnlich die Magnesia durch Kalkhydrat erst nieder, und löst die gefällte Magnesia in verdünnter Schwefelsäure. Auch stellt man jetzt viel Bittersalz durch Auflösen des Magnesits, und reineren Dolomit in verdünnter Schwefelsäure (Kammersäure) dar; in letzterem Fall bildet sich neben dem Bittersalz viel Gyps, der aber größtentheils ungelöst bleibt, so daß die Lösung des Bittersalzes abfiltrirt werden kann.

Unter den übrigen Salzen der Magnesia ist hier noch die phosphorsaure Magnesia zu erwähnen, indem sie bei dem Wachsthum der Pflanzen eine ziemlich wichtige Rolle spielt. Sie findet sich vorzugsweise in den Samen vieler Pflanzen, namentlich der Gräser und Getreidearten, abgelagert, und ist außerdem in einigen Mineralien enthalten. Sie bildet sich durch Fällung eines löslichen Magnesiasalzes mit phosphorsaurem Natron, und ist nach der Formel $2\,MgO\,.\,HO\,.\,PO_5 + 14\,HO$ zusammengesetzt. Mit Ammoniak bildet diese Verbindung ein interessantes Doppelsalz, das phosphorsaure Magnesia-Ammoniak $2\,MgO\,.\,NH_4O\,.\,PO_5 + 12\,HO$. Dasselbe bildet sich ganz wie das vorige Salz, nur bei Gegenwart von Ammoniak. Wegen seiner Schwerlöslichkeit in ammoniakalischen Flüssigkeiten, sucht man die Magnesia meist in dieser Form bei Analysen auszuscheiden. In der Glühhitze verliert es das Ammoniak und Wasser, und hinterläßt phosphorsaure Magnesia. Es findet sich im Harn und bildet häufig die Hauptmasse thierischer Concretionen, namentlich die Darmsteine der Pferde. — Mit Kieselsäure verbunden, bildet die Magnesia mehrere häufig in der Natur vorkommende Mineralien, als den Speckstein, Meerschaum, Chrysolith, Serpentin u. s. w. Kieselsaure Kalk-Talkerde bildet den Augit und die Hornblende.

Kennzeichen der Magnesiasalze.

Sie besitzen alle einen bitterlichen Geschmack; diejenigen, welche eine flüchtige, oder in höherer Temperatur zersetzbare Säure enthalten, verlieren in der Glühhitze dieselbe. Die meisten sind in Wasser löslich, die unlöslichen werden leicht von verdünnter Salzsäure gelöst; kaustische Alkalien, Baryt- und Kalkhydrat fällen die Magnesia nur bei Abwesenheit von Ammoniaksalzen, indem die Magnesia in Ammoniaksalzen löslich ist; aus diesem Grund fällt Ammoniak auch nur aus neutralen Salzen einen Theil der Magnesia aus. Selbst die Fällung mit kohlensauren Alkalien wird durch die Gegenwart von Ammoniaksalzen verhindert. Phosphorsaures Natron fällt für sich dieselben nur unvollkommen, vollständig aber bei Gegenwart von viel freiem Ammoniak; Oxalsäure fällt sie nicht bei Gegenwart von Salmiak. Befeuchtet man ein Magnesiasalz mit salpetersaurem Kobaltoxyd, und glüht es vor der Löthrohrflamme, so färbt es sich blaßroth.

Die Verbindungen des Magnesiums wurden erst spät von denen des Calciums unterschieden; erst 1755 stellte Black die Magnesia rein dar, und unterschied sie von der Kalkerde. 1808 stellte wiederum Davy auf electrischem Wege das Metall daraus dar, und erst 1828 gelang es Bussy, dasselbe aus dem Chlormagnesium mittelst Kalium abzuscheiden. Greco entdeckte schon 1695 in der Quelle von Epsom das Bittersalz. Die Magnesia alba wurde noch zu Anfang des vorigen Jahrhunderts als Geheimmittel verkauft und erst 1755 lehrte Black ihre Darstellung. Der Name Magnesia verdankt seinen Ursprung der Eigenschaft der kohlensauren Magnesia, in der Glühhitze eine Luftart, Kohlensäure, zu entwickeln. Da man nämlich den Braunstein wegen seiner äußerlichen Aehnlichkeit mit dem Magneteisenstein Magnesia lapis, Pseudomagnes nannte, und dieser beim Glühen ebenfalls eine Luftart, Sauerstoff, entwickelt, so nannte man hinfort den Braunstein Magnesia nigra, und die kohlensaure Magnesia, Magnesia alba.

3. Gruppe:

Metalle der eigentlichen Erden.

Aluminium

Aluminium Al = 13,7 oder 171,2.

Es ist eins der verbreitetsten und in größter Menge vorkommenden Metalle, es findet sich aber eben so wenig als die vorher betrachteten in regulinischem Zustand, sondern stets in Verbindung, meistens oxydirt und mit Schwefelsäure, Phosphorsäure und vorzüglich mit Kieselsäure zu zahlreichen Salzen verbunden. Das Aluminium kennt man bis jetzt nur als ein graues Pulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt, und vom Magnet schwach angezogen wird. In der Luft und selbst unter kaltem Wasser erhält es sich unverändert; in der Siedhitze zerlegt es langsam das Wasser, leichter bei Gegenwart eines Alkalis oder einer Säure. An der Luft geglüht, verbrennt es zu Aluminiumoxyd. Man stellt es ganz so wie das Magnesium dar, in dem man Chloraluminium in einem verschlossenen Gefäß mit Kalium oder Natrium schmilzt und die erhaltene Masse mit kaltem Wasser auszieht.

Aluminium und Sauerstoff. Aluminiumoxyd (Alaunerde, Thonerde): Al_2O_3 = 51,4 oder 642, in 100 Th. 53,2 Al und 46,8 O. Auch das Aluminium geht nur eine Verbindung mit dem Sauerstoff ein; diese findet sich in geringer Menge in der Natur vollständig rein und krystallisirt, und bildet die bekannten Edelsteine Corund, Rubin und Saphir. Die unreinere, nicht krystallisirte Thonerde führt in der Mineralogie den Namen Smirgel. Mit Wasser verbunden, bildet sie den Diaspor und Gibbsit. Der

Spinell ist eine Verbindung von Thonerde mit Talkerde. Die künstlich dargestellte Thonerde ist frisch gefällt ein gallertartiger Niederschlag mit Wasser verbunden, die zu einer gelblich grauen Masse eintrocknet. Nach dem Glühen ist sie wasserfrei und ein weißes zerreibliches, nur in den allerhöchsten Hitzegraden zu einem klaren Glase, schmelzbares Pulver; setzt man beim Fällen der Thonerde etwas chromsaures Kali zu, so liefert die Thonerde beim Schmelzen eine der Substanz des Rubins sehr ähnliche Masse. Geglüht löst sie sich nur schwierig in Säuren und Alkalien auf; das Thonerdehydrat 2 Al_2O_3 . 3 HO hingegen löst sich leicht in Säuren und Alkalien, und bildet mit ersteren zahlreiche Salze. Vor dem Löthrohr brennt sich die Thonerde, so wie viele Verbindungen derselben, wenn man sie zuvor mit etwas salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet, tiefblau. — Die Thonerde stellt man am besten durch starkes Glühen des Ammoniakalauns dar; derselbe wird in der Glühhitze zerlegt, und hinterläßt beim Auskochen als Rückstand reine Thonerde. Das Thonerdehydrat fällt man am besten aus einer Lösung des gewöhnlichen Kalialauns, mit kohlensaurem Kali oder Natron, wäscht den Niederschlag gut aus, löst ihn in Salzsäure und fällt ihn jetzt mit Ammoniak. Das Thonerdehydrat behält bei dem ersten Fällen stets einen Theil vom Kali des Alauns zurück, welcher durch die zweite Operation beseitigt wird.

Haloidsalze.

Chloraluminium: $Al_2 Cl_3$ = 134 oder 1673,5. Wasserfrei bildet es flüchtige, gelblich weiße, krystallinische Blättchen, raucht an der Luft und zerfließt. Mit 12 Aeq. Wasser bildet es ebenfalls zerfließliche Krystalle; versucht man dieses Wasser in der Hitze auszutreiben, so hinterläßt es reine Thonerde. An Wasser gebunden stellt man es durch Auflösen von Thonerdehydrat in Salzsäure und Abdampfen unter der Luftpumpe dar, in wasserfreiem Zustand bildet es sich beim Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Thonerde und Kohle. Das Chloraluminium verflüchtigt sich hierbei und wird in einer gut abgekühlten Vorlage sublimirt erhalten.

Schwefelsaure Thonerde. In der Natur kommen zwei Verbindungen der Thonerde mit der Schwefelsäure fertig gebildet vor, neutrale schwefelsaure Thonerde $Al_2 O_3 . 3 SO_3 + 18 HO$ und Drittel-schwefelsaure Thonerde, Aluminit $Al_2 O_3 . SO_3 + 9 HO$. Die erstere findet sich in Columbien, Cumana, Chili, in Böhmen u. s. w., die letztere in der Nähe von Halle als eine weiße erdige Masse. Die neutrale schwefelsaure Thonerde stellt man in neuerer Zeit in großer Menge für die Kattundruckereien künstlich dar, indem man Thon (namentlich eine Art Kaolin) schwach brennt und mit concentrirter heißer Schwefelsäure digerirt, das gebildete schwefelsaure Salz mit Wasser auszieht und die Lösung soweit eindampft, daß sie nach dem Erkalten zu einer weißen, krystallinischen Masse erstarrt. Sie löst sich in 2 Th. kaltem Wasser, hat einen zusammenziehenden süßlichen Geschmack,

reagirt stark sauer; an der Luft geglüht entweicht die Schwefelsäure und es bleibt reine Thonerde zurück.

Schwefelsaures Thonerde-Kali (Kalialaun, Alaun): $KO . SO_3 + Al_2 O_3 . 3 SO_3 + 24 HO = 475$ oder 5932,4. Der Alaun ist ein farbloses, in großen Octaëdern krystallisirendes luftbeständiges Salz, von dem, den Thonerdesalzen eigenthümlichen zusammenziehenden, sauersüßlichen Geschmack. Er löst sich in 20 Th. kaltem und ¾ Th. kochendem Wasser; seine Lösung reagirt sauer; in Alkohol ist er unlöslich. Beim Erhitzen quillt er unter Verlust von 45% Wasser zu einer porösen Masse auf (gebrannter Alaun), und zersetzt sich in der Glühhitze in Thonerde, schwefelsaures Kali, schweflige Säure und Sauerstoff. Setzt man zu einer Alaunlösung so lange Ammoniak, bis sie neutral reagirt, so entsteht ein schwacher Niederschlag von drittelschwefelsaurem Thonerde-Kali, der sich jedoch beim Umrühren wieder auflöst. Aus dieser Lösung krystallisirt beim Verdunsten hexaëdrischer Alaun, erhitzt man aber diese Lösung oder kühlt sie stark ab, so zerfällt sie in gewöhnlichen Alaun und drittelschwefelsaures Thonerde-Kali, welches sich gallertförmig ausscheidet. Der Alaun hat eine ausgebreitete Anwendung in den Künsten und Gewerben, namentlich in der Färberei, Kattundruckerei und Gerberei, und wird deßhalb besonders auf folgenden Wegen in großer Menge fabricirt:

1) Aus dem Alaunstein, einer in mehreren vulkanischen Gegenden vorkommenden, an kieselsaurem Kali reichen, trachytischen Gebirgsart, welche durch Einwirkung von schweflig sauren Dämpfen eine Zersetzung erfahren hat und hierdurch basisch schwefelsaures Thonerde-Kali enthält. Der in Tolfa bei Civita Vecchia vorkommende Alaunstein wird, zur Darstellung des berühmten römischen Alauns, auf Haufen mit Reisholz schwach geröstet, alsdann mit Wasser besprengt und längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Nachdem er ganz zerfallen ist, wird er in großen Holzkasten ausgelaugt, und die Lösung bis zur Krystallisirung, durch Verdunstung in flachen Kasten concentrirt, worauf sich theils octaëdrischer, theils hexaëdrischer Alaun ausscheidet. 2) In Deutschland stellt man viel Alaun aus dem Alaunschiefer, Alaunerde, und einigen schlechten schwefelkiesreichen Braunkohlensorten dar. Diese Massen, welche in der Regel im Dache größerer Braunkohlenflötze vorkommen, und aus mehr oder weniger bitumen- und schwefelkiesreichen Mergelschiefern bestehen, werden ähnlich wie der Alaunstein auf einem ebenen, wasserdichten Boden, in großen flachen Haufen, an der Luft oft viele Monate hindurch geröstet, zu welchem Zweck man den bitumenärmeren Schiefern ein Bett von Reisholz giebt, den erdigen Braunkohlen hingegen nur einige Wellen Reisholz einschiebt, um sie an verschiedenen Stellen in Brand setzen zu können; häufig entzünden sie sich auch von selbst. Hierdurch wird aus dem Schwefeleisen schwefelsaures Eisenoxydul, schweflige Säure und freie Schwefelsäure gebildet, welche beiden letzteren zersetzend auf die kieselsaure Thonerde der Schiefer wirken, und schwefelsaure Thonerde bilden. Nach vollendeter Röstung sumpft man die Masse, in großen Kasten, mit Wasser ein, und

laugt sie über einem Holz- und Strohrost aus. Die Lauge, welche viel schwefelsaures Eisenoxydul enthält, wird in großen Bleipfannen concentrirt, und dann in flachen Reservoiren der Luft ausgesetzt, um das Eisenoxydulsalz in schwefelsaures Eisenoxyd und in ein unlösliches, basisch schwefelsaures Eisenoxyd, welches sich als ein rother Schlamm niederschlägt, zu zersetzen. Die Lauge wird dann beim weiteren Eindampfen mit Kalisalzen, namentlich mit unreinem Chlorkalium (Seifensiederfluß) oder schwefelsaurem Kali versetzt. Hierdurch scheidet sich wiederum basisch schwefelsaures Eisenoxyd ab, welches man sich absetzen läßt, worauf man die klare Lösung in die sogenannten Mehlkästen abzapft, in welchen sich durch fortwährendes Umrühren der Alaun beim Erkalten als ein feines Krystallmehl ausscheidet. Das Mehl wird zum Ablaufen der Mutterlauge in die Tropfkasten gebracht und zuletzt mit kaltem Wasser abgespült, alsdann wieder in heißem Wasser aufgelöst und die heiße Lösung in großen Fässern (Krystallisirfässern) langsam erkalten lassen. Nach einigen Wochen gießt man die Mutterlauge aus, welche einem neuen Sud zugesetzt wird, und schlägt die Dauben der Krystallisirfässer ab, so daß man eine dicke, feste, innen mit schönen Krystallen ausgekleidete Alaunkruste von der Form der Fässer erhält, um die man nur einige Holzreife legt, und ohne weitere Emballage in den Handel bringt. Die Mutterlauge aus den Mehlkästen enthält viel schwefelsaures Eisenoxydul, welches in der Regel noch daraus gewonnen wird. Die neueren Methoden sind die, daß man 3) aus gebranntem Pfeifenthon zunächst schwefelsaure Thonerde darstellt, und deren Lösung mit schwefelsaurem Kali, oder bei deren saurer Beschaffenheit, auch mit Chlorkalium, wie oben angegeben wurde versetzt, oder daß man 4) Thon mit Asche oder sehr unreiner Potasche zusammenknetet, diese zu Ziegeln formt und schwach brennt, dann gröblich pulvert, der Verwitterung durch die Luft aussetzt und hierauf mit Schwefelsäure auskocht.

Wie das schwefelsaure Kali sich mit der schwefelsauren Thonerde verbindet, so bilden auch fast alle andern löslichen schwefelsauren Salze, deren Basen die Formel RO haben, mit der schwefelsauren Thonerde Doppelsalze, welche alle den Namen Alaun führen, und wie der Kalialaun, im regulären System, meistens in Combinationen von Octaëdern und Würfeln krystallisiren. Der Kali- und Ammoniakalaun sind jedoch die einzigen derselben, welche technische Anwendung haben. Man bezeichnet aber auch noch andere Doppelsalze, als die erwähnten, mit dem Namen Alaun, in denen nämlich die Thonerde mit dieser durch isomorphe Basen ersetzt ist, also z. B. durch Eisenoxyd, Chromoxyd u. s. w., so daß man eine Verbindung von schwefelsaurem Kali, mit schwefelsaurem Chromoxyd, Chromalaun nennt. —

Kieselsaure Thonerde ist außerordentlich verbreitet auf der Erde, indem sie den wesentlichsten Gemengtheil aller Thonsorten ausmacht. Der Thon ist unstreitig aus der Zersetzung kieselsaure Thonerde haltiger Mineralien, namentlich der großen Classe feldspathartiger Mineralien, hervorgegangen. Der Feldspath ist ein Doppelsalz von kieselsaurer Thonerde und kieselsaurem Kali

und dem Alaun ganz analog zusammengesetzt; seine Formel ist $KO . SiO_3 + Al_3 O_3 . 3 SiO_3$. Bei seiner Zersetzung durch kohlensäurehaltige Tagewässer ist der größte Theil des kieselsauren Kalis durch das Wasser fortgeführt worden, und je nach der Natur des feldspathartigen Gesteins eine mit Quarz untermengte, mehr oder weniger reine, wasserhaltige, kieselsaure Thonerde zurückgeblieben. Die reine **Porzellanerde** oder sog. **Kaolin**, welche man nur an ihrer ursprünglichen Lagerstätte findet, ist die reinste dieser Verbindungen, und nähert sich in ihrer Zusammensetzung der Formel $Al_2 O_3 . SiO_3 + 2 HO$. Die übrigen Thonsorten weichen aber häufig von dieser Zusammensetzung beträchtlich ab, und finden sich in der Regel in großer Entfernung von ihrer Bildungsstätte, indem sie, vom Wasser als der feinste Schlamm fortgeführt, erst in größeren Becken, bei vollständiger Ruhe des Wassers, sich ablagern konnten. Es gehören daher die Thonlager zu den ausgedehntesten Gebirgsschichten unserer Erde, und finden sich in zahlreicher Gliederung in allen Formationen des sedimentären Gebirges. Auf dieser langen Reise wurde die kieselsaure Thonerde mit vielen andern Bestandtheilen der Gebirge beladen, welche, je nach dem Wege, den das Wasser genommen, die Mannigfaltigkeit der verschiedenen Thonmassen bedingten. Die reine kieselsaure Thonerde, wie sie das Kaolin darstellt, ist eine weiße, zerreibliche, erdige Masse, die sich durch eingemengten Quarz rauh anfühlt; sie enthält nur Spuren von Eisenoxyd, kieselsaurem Kali und kieselsaurer oder kohlensaurer Kalkerde, so daß sie bei der Unschmelzbarkeit der kieselsauren Thonerde nur wenig Zusammenhang im Feuer gewinnt; auch geht ihr die bei den übrigen Thonsorten so geschätzte Eigenschaft der Plasticität (d. h. mit Wasser einen knetbaren Brei zu bilden) fast vollständig ab, so daß man das Kaolin nicht wie die anderen Thonarten für sich bearbeiten kann. Je mehr der Thon von den genannten fremden Bestandtheilen enthält, um so schmelzbarer wird er, und um so gefärbter erscheint er. Die Plasticität des Thons nimmt durch langes Liegen in feuchtem Zustande an der Luft zu, indem die feinen Partikelchen der in ihm enthaltenen, noch unaufgeschlossenen Mineralien eine weitere Zersetzung erfahren. Häufig enthält er aber auch gröbere Einschlüsse, und diese müssen für die meisten Zwecke seiner Anwendung erst durch ein mehr oder weniger complicirtes Schlämmverfahren beseitigt werden.

Ultramarin. Seit einer Reihe von Jahren stellt man aus Kaolin, und einigen sehr reinen Thonsorten, eine der schönsten und haltbarsten blauen und grünen Farben dar, welche man früher für die feinere Oelmalerei allein aus dem Lasurstein (Lapis lazuli), einem in der kleinen Bucharei vorkommenden blauen Silicate, bereitete. Der künstliche Ultramarin besitzt dieselbe Zusammensetzung wie der Lasurstein und enthält neben kieselsaurer Thonerde, als wesentliche Bestandtheile: geringe Mengen von schwefelsaurem Natron, Schwefelnatrium und Schwefeleisen. Anfangs suchte man diese Verbindung dadurch künstlich zu erhalten, daß man kieselsaures Natron in Wasser auflöste und mit so viel Thonerdehydrat vermischte, daß etwa auf 35 Th. Kieselerde 30 Th.

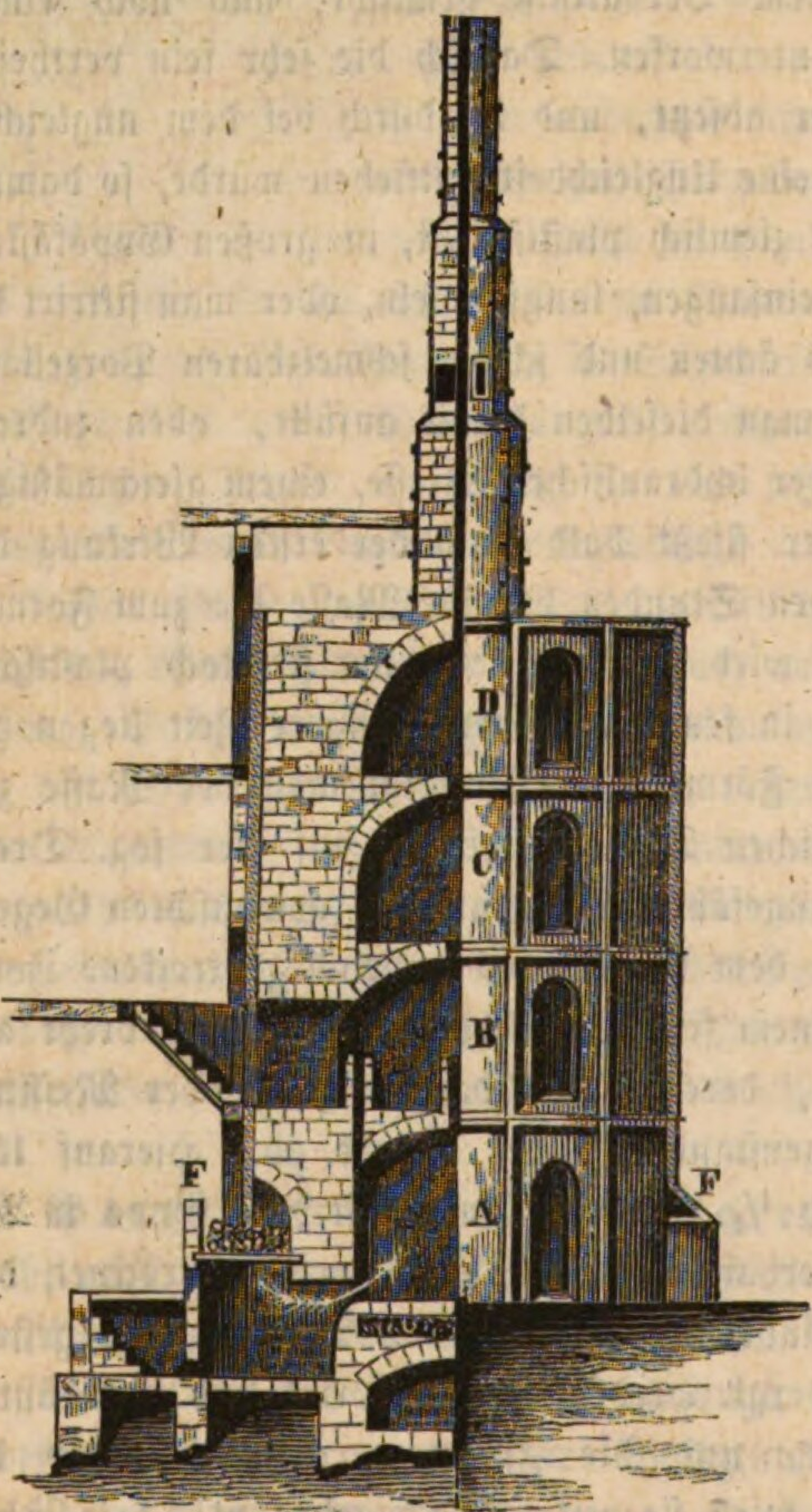
Thonerde kamen, trocknete die Masse ein, mischte sie in gepulvertem Zustand mit Schwefelblumen und kohlensaurem Natron, und brachte dies Gemenge in verschlossenen Tiegeln rasch zum Glühen, alsdann pulverte man die blaue Masse und calcinirte sie noch mehrmals schwach an der Luft. — Gegenwärtig stellt man ihn aber nur noch aus Porzellanthon dar. Man mengt 100 Th. Thon (am besten den von England in Handel kommenden sog. China Clay) mit ungefähr 70 Th. schwefelsaurem Natron, und so viel Holzkohle, daß dieselbe hinreicht, das Natronsalz in Schwefelnatrium beim Glühen umzuwandeln. Nachdem das ganze Gemenge gut durchgemahlen ist, trägt man es in 1 Fuß hohe irdene Tiegel, verschließt sie und setzt sie 12 bis 18 Stunden in einem Flammofen einer dunkeln Rothglühhitze aus. Nach dem Erkalten stößt man die lockere Masse aus dem Tiegel, sortirt die grünen Partien von den blauen, laugt die Masse mit kaltem Wasser aus, und läßt sie längere Zeit an der Luft stehen. Später wird sie gemahlen, geschlämmt und durch feine Siebe gebeutelt. Um den Lüster der Farbe zu erhöhen, unterwirft man jetzt den Ultramarin noch einer Nacharbeit: man mengt ihn nämlich mit 2 bis 5 % Schwefelblume und erhitzt ihn in Thonröhren, unter fortwährendem Umrühren, in dem sich bildenden Schwefeldampf bis zum schwachen Glühen. Der Ultramarin widersteht dem Einfluß des Lichts und der Luft vollkommen, von Säuren hingegen wird er leicht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zerlegt.

Porzellan und Thonwaaren. Erhitzt man den Thon, so entweicht anfänglich nur sein Wasser, in stärkerer Hitze sintern aber die einzelnen Partikelchen seiner Bestandtheile zusammen, und liefern eine matte, sehr poröse Masse, die zwar das Wasser stark einsaugt, von demselben aber nicht mehr aufgeweicht wird. In angehender Weißglühhitze beginnt jedoch bei den meisten Thonsorten eine geringe Schmelzung, die durch große Feinheit der Masse, sowie durch das Vorhandensein von Eisenoxyd, kieselsaurem Kali, Kalk, Baryt oder Talkerde wesentlich unterstützt wird. Das Eisenoxyd färbt erst in dieser Temperatur die Masse gelb und roth, und selbst eine sehr geringe Menge Eisen reicht hin, den geglühten Thonscherben einen Stich ins Gelbe zu verleihen, so daß für ächtes Porzellan nur ganz eisenfreie Materialien brauchbar sind.

Unter allen gebrannten Thonmassen ist das Porzellan die reinste, aber auch am schwierigsten darzustellen, zu verarbeiten und zu brennen; es soll daher auch diese Fabrikation hier vorzugsweise Erwähnung finden. Das Kaolin wird zunächst gröblich gemahlen und durch Schlämmen von eingeschlossenen Quarzbrocken getrennt. Wegen der gänzlichen Unschmelzbarkeit der reinen Porzellanerde, werden derselben stets Zusätze von Feldspath, und bei sehr thonreicher Erde, auch von Quarz gegeben. Um die Plasticität zu vermehren und die Masse besser formen zu können, setzt man auch meist eisenfreien plastischen Thon zu, zuweilen auch etwas Kreide oder Gyps. Feldspath und Quarz werden zunächst gepocht, und dann zwischen sehr harten Mühlsteinen unter Wasser ge-

mahlen, alsdann werden in großen hölzernen Bottigen die im Wasser aufgerührten Materialien, in bestimmtem Verhältniß gemischt, und noch einem gemeinschaftlichen Schlämmprozeß unterworfen. Da sich die sehr fein vertheilte Masse nur langsam aus dem Wasser absetzt, und hierdurch bei dem ungleichen Gewicht der einzelnen Materialien, eine Ungleichheit entstehen würde, so dampft man die dünne Schlämpe, wenn sie ziemlich plastisch ist, in großen Gypskästen, deren Wände das Wasser begierig einsaugen, langsam ein, oder man filtrirt die (kurze) weniger plastische Masse des ächten und schwer schmelzbaren Porzellans durch dichte leinene Säcke, indem man dieselben damit anfüllt, oben zudreht und nun unter einer Schrauben- oder hydraulischen Presse, einem gleichmäßigen starken Druck aussetzt. Das Wasser fließt bald nach der ersten Wirkung der Presse klar ab, und schon nach einigen Stunden hat die Masse die zum Formen nöthige Consistenz erlangt. Dann wird sie entweder, um sie noch plastischer werden zu lassen, in dicken Ballen in feuchten Kellern längere Zeit liegen gelassen, oder sie kommt sofort in die Förmerei. Hier gibt man der Masse zunächst, ganz nach Art des gewöhnlichen Töpfergeschirrs, auf der sog. Dreh- oder Tretscheibe, aus freier Hand ungefähr die Gestalt des gewünschten Gegenstandes, legt diese auf oder in eine dem Gegenstand zugehörige trockene Form von Gyps, drückt die Masse mit einem feuchten Schwamm an, und dreht auf der Außenseite mit einer Schablone, deren Rand das in Holz oder Messingblech ausgeschnittene Profil des Gegenstandes bildet, exact ab. Hierauf läßt man den geformten Gegenstand noch 1/4 bis 1/2 Stunde mit dem Gyps in Berührung, wodurch er schneller wasserhart wird, d. h. so weit austrocknet, daß er ohne alle Gefahr einer Formveränderung frei auf das Trockengerüst gestellt werden kann. Henkel, Knöpfe u. dergl. werden extra geformt und mit dünner Porzellanmasse (Schlicker) angesetzt, und die Fugen verputzt. Sobald die Waare gut lufttrocken geworden ist, wird sie erst schwach gebrannt **verglüht**, und dann, nach Auftragen der Glasur, in der stärksten Weißglühhitze (der höchsten Temperatur, welche man in der Technik erzeugt) fertig oder **glatt** gebrannt. Hierzu bedient man sich ganz allgemein der sog. Etageöfen, von denen Fig. 33 eine Vorderansicht und einen senkrechten Durchschnitt zugleich darstellt. Der Ofen ist rund und wird auf einer trockenen Unterlage und einem gemauerten Roste, von den besten feuerfesten Charmottsteinen in Mitten des Fabrikgebäudes aufgeführt. Er hat 2 bis 4 flach gewölbte Etagen über einander, die durch mehrere Oeffnungen in den Gewölben mit einander in Verbindung stehen. Die unterste Etage A bildet den Glattbrennofen, sie ist mit 3 bis 5 Feuerungen F umgeben, welche außerhalb des Ofens gleichmäßig vertheilt liegen. B ist der Verglühofen, er empfängt seine Wärme aus dem Glattbrennofen. Häufig ist auch C erst der Verglühofen und B der Ofen zum Brennen von Charmottsteinen und Kapseln, in welchem Falle man jedoch auch in der Höhe dieser Etage einige Hülfsfeuerungen anlegt, um hierdurch die nöthige Temperatur für diesen Zweck zu erreichen. In D wird Gyps gebrannt, oder es werden die feuchten Gypsformen auch wohl nur darin getrocknet. Um

Fig. 33.



beim Brennen die Masse vor dem Ruß der Flamme zu schützen, setzt man die lufttrockene Waare in flache runde Kapseln, oder in auf einander passende Ringe, Kockers, von feuerfester Charmottmasse neben einander ein, und brennt sie in B schwach durch. Die Waare ist alsdann verglüht; sie ist noch abfärbend, sehr porös, hängt stark an der Zunge, und kann jetzt in Wasser eingetaucht werden, ohne zu erweichen. Um sie mit Glasur zu versehen, wird die Glasurmasse sehr fein gemahlen, und in Wasser durch öfteres Umrühren suspendirt erhalten; alsdann taucht man den ganzen Gegenstand in den dünnen Glasurbrei, nimmt ihn rasch heraus und dreht ihn so, daß die Glasurmasse sich beim Ablaufen möglichst gleichmäßig über alle Theile ausbreitet. Durch die poröse Beschaffenheit der verglühten Waare, saugt sie das Wasser der Glasur schnell ein, während die im Wasser befindlich gewesene Glasur sich als eine dünne Schicht darauf ablagert. An irgend einem Rande, an welchem die Glasur fehlen kann, nimmt man die Glasur mittelst eines Messers wieder fort, um sie bei dem Glattbrennen auf diesem Theil in die Kapsel zu stellen und das Anschmelzen an diese zu verhüten. Die Glasur ist bei den verschiedenen Porzellansorten von abweichender Zusammensetzung: sie besteht entweder aus Gyps, Sand und Porzellanscherben, oder aus Kaolin oder weißem Thon mit Flußspath und Quarz, oder selbst auch nur aus Feldspath. Sowohl in dem Glattbrennraum, als in dem Verglühofen, baut man die mit der Waare besetzten Kapseln säulenförmig auf, und läßt zwischen den einzelnen Kapselstößen die nöthigen Zwischenräume für das Durchziehen des Feuers. So bald die Oefen ganz besetzt sind, mauert man die Einsatzthüren in A B C und D zu, und zündet den Ofen an. Das Heizen geschieht in Deutschland noch ziemlich allgemein mit Holz, während man in Frankreich und England jetzt vielfach Steinkohlen benutzt. Das Anfeuern, welches etwa 12 Stunden dauert, geschieht mit grobem Holz, während später 24 bis 30 Stunden lang, zur möglichsten Steigerung der Temperatur dünn-

gespaltenes lufttrockenes Holz aufgegeben wird. Erst in der Weißglühhitze wird die Glasur flüssig, und zieht in die poröse Porzellanmasse ein, wodurch diese vollkommen dicht, glasig und transparent wird. Die Flamme verbreitet sich von F aus in der durch den Pfeil angedeuteten Richtung durch einen oder mehrere Kanäle (Füchse) gleichmäßig in den Raum A, von hier zieht sie durch zahlreiche Oeffnungen in dem Gewölbe zwischen A und B nach B u. s. w. Hat man sich durch kleine Probescherben von der Gaare des Brandes überzeugt, so schließt man alle Züge des Ofens, und läßt ihn erkalten, welches bei größern oft 6 bis 10 Tage dauert. Die Kapseln halten nur wenige Brände aus und nehmen in dem Ofen viel Raum weg. Soll das Porzellan noch vergoldet oder bemalt werden, so muß dieses durch ein nochmaliges Einbrennen geschehen, indem nur sehr wenige Farben die hohe Temperatur des Glattfeuers aushalten; nur Blau, Grün und Schwarz können auf dem ächten Porzellan, auch unter der Glasur, mittelst Kobaltoxyd, Chromoxyd und Uranoxydul hervorgebracht, und beim Glattbrennen mit eingebrannt werden. Die Vergoldung sowohl als die Emailfarben werden mit Lavendelöl mit einem Pinsel auf das Porzellan aufgetragen und in einer Muffel bei Rothglühhitze eingeschmolzen. Das Gold kommt auf diese Weise matt aus dem Feuer, und muß für Glanzvergoldung noch polirt werden. Doch hat man jetzt auch einen Goldfluß, welcher gleich mit spiegelnder Oberfläche aus dem Feuer kommt.

Aehnlich, wie man die Glasur auf das verglühte Porzellan aufträgt, gießt man seit einiger Zeit, um das Formen auf der Drehscheibe zu ersparen, die Porzellanmasse selbst, indem man diese im Wasser aufrührt und in die trockenen Gypsformen eingießt. Es setzt sich bald, in Folge der Wasserentziehung durch den Gyps, eine hinreichend dicke Schicht Porzellanmasse auf den Wänden ab, die man nach dem Ausleeren des übrigen flüssigen Inhalts, in den Formen wasserhart werden läßt. Auf diese Weise lassen sich besonders leicht hohe Basreliefs und feinere Verzierungen in Porzellan ausführen. Die auf die angegebene Weise gegossenen Gegenstände schwinden stärker als die geformten und zwar sowohl beim Trocknen als beim Brennen. Häufig fertigt man auch eine unglasurte Porzellanmasse, welche gleich beim ersten Brennen glatt gebrannt wird, und welche die Substanz der Glasur mit in der Masse enthält; solche Masse nennt man Biscuit.

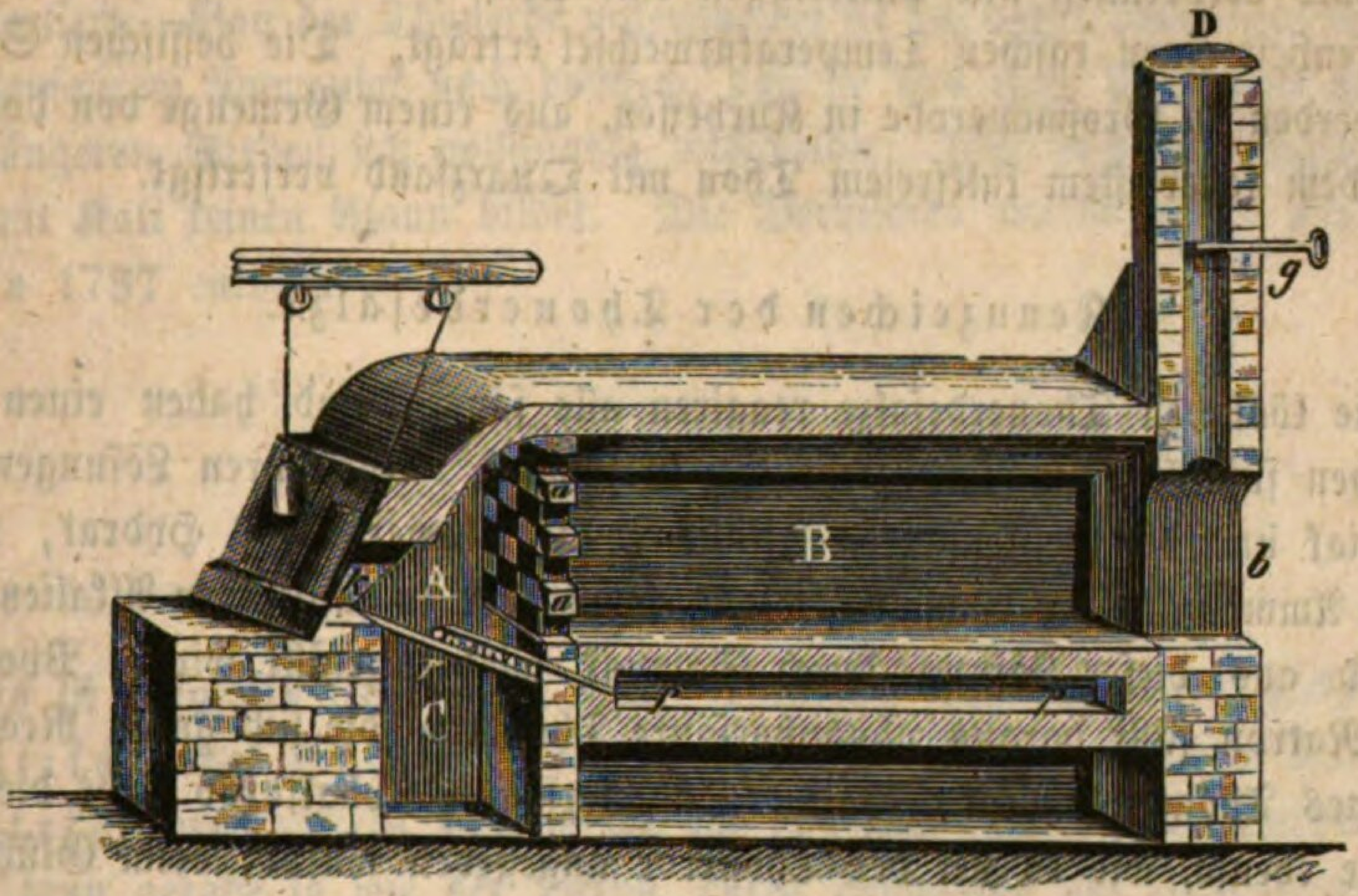
Von dem ächten Porzellan, wie es vorzugsweise in Deutschland gefertigt wird, ist das sog. weiche Porzellan oder Frittenporzellan, welches in England und Frankreich fabricirt wird, wesentlich verschieden: dieses ist nur eine sehr schwer schmelzbare Glasmasse, die mit einer durchsichtigen Bleiglasur überzogen wird. Es ist durchscheinender als das ächte aber auch viel spröder, leicht angreifbar durch Säuren und viel leicht schmelzbarer, so daß man eine Tasse von französischem Porzellan in einer Tasse von Berliner oder Meißener Porzellan zusammenschmelzen kann.

Von den übrigen gebrannten Thonmassen steht die von edlem Stein-

gut dem Porzellan am nächsten. Das Steingut besteht in der Regel aus einem sich vollkommen weiß brennenden fetten Thon, Quarz oder Feuerstein und einer geringen Menge Porzellanerde und Feldspath. Die Glasur desselben ist nur bei schlechtem Steingut bleihaltig, die ächte besteht aus weißem Thon, etwas Borax und Feldspath und ist sehr fest. Der Scherben des Steinguts zeigt auf dem Bruch zwar keinen Fettglanz, saugt aber auch kein Wasser ein, wenn er gut gebrannt ist. Das sog. Wedgewoodgeschirr ist dieselbe Masse, welcher nur zur Färbung allerhand Metalloxyde, als Eisenoxyd, Braunstein, Kupferoxyd, Spießglanzglas u. s. w. zugesetzt werden. Das gemeine Steinzeug, aus welchem die Bier-, Mineralwasser- und Sauerkrüge u. dgl. gefertigt werden, besteht aus einem eisenschüssigen kalkhaltigen Thon, der so hart gebrannt wird, daß er erweicht. Man glasurt ihn dadurch, daß man gegen Ende des Brandes Kochsalz in den Ofen wirft, welches verdampft und dessen Alkali sich auf der Oberfläche der Geschirre mit deren Masse zu einem schwer schmelzbaren Glase verbindet. —

Verschieden von den erwähnten Thonwaaren ist das gewöhnliche glasurte Töpfergeschirr und die sog. Fayence. Diese oft weit von einander abweichenden Waaren stimmen aber darin überein, daß sie aus einem mehr oder weniger durch Eisenoxyd gefärbten, nur stark verglühten, porösen Scherben bestehen, welcher mit einem weiß oder bunt gefärbten Bleiglase überzogen ist; sie werden deßhalb auch zuerst stark gebrannt und später nur bis zum Fließen der leicht schmelzbaren Glasur wieder erhitzt. Für die Fayence bereitet man die Email-Glasur, aus 1 Th. Zinn und 4 Th. Blei, welche man durch Glühen an der Luft in Oxyde verwandelt, worauf man sie mit 3 Th. Kochsalz und 3 Th. reinem Quarzsand in Tiegeln, welche mit Quarzsand gut ausgestrichen sind, im Porzellanofen oder an der heißesten Stelle eines Töpferofens zusammenschmilzt, die Masse hierauf pocht, mahlt und schlämmt. Die ganz ordinäre buntglasurte Töpferwaare brennt man in den meisten Fällen nur ein Mal, indem man gleich auf die lufttrockene Waare die Glasur aufträgt; diese besteht der Hauptmasse nach aus 5 Th. Glasurerz (gemahlener Bleiglätte oder Bleiglanz) und 3 Th. magerem Thon. Die Färbung bewirkt man durch Zusatz verschiedener Metalloxyde und Metallsalze. Ist eine solche Bleiglasur nicht gut eingebrannt, so wird sie durch sauere Speisen angegriffen, und kann höchst nachtheilig für die Gesundheit werden. Die gewöhnliche Töpferwaare brennt man nicht in Etagcöfen, sondern in liegenden länglich ovalen Flammöfen, in welchen der Feuerraum von dem eigentlichen Brennraum durch ein gemauertes Gitter getrennt ist. Dieses dient theils zur gleichmäßigen Vertheilung der Wärme, theils um den ersten Angriff des Feuers zu mildern. Die Construction eines zweckmäßigen Ofens der Art, wie solche in der Gegend von Cassel angewendet werden, zeigt Fig. 34, A ist der Feuerraum, B der Brennraum, a das gemauerte Gitter, r der nach dem Ofen hin geneigte mit einem Rechen versehene Rost, b die Einsatzthüre, welche während des Brennens zugemauert wird, D der Schornstein, z ein Schieber zur Regulirung des Zugs.

Fig. 34.



p ein Luftkanal zur leichteren Trockenhaltung des Ofenheerdes, k die Schüröffnung für die Feuerung, c der Aschenfall. Der Ofen ist etwa 4 Fuß hoch und 12 Fuß lang. Die ordinärsten und unreinsten Thonwaaren bilden die Dachziegel, die Backsteine und die gebrannten Lehmsteine. Diese werden von den ordinärsten Thonsorten, welchen meistens noch eine große Menge Sand zugesetzt wird, gebrannt. Der Lehm bekommt keinen derartigrn Zusatz, da er durch einen beträchtlichen Kalk-, Sand- und Eisenoxydgehalt in der Regel schon zu mager ist. Die Dachsteine brennt man stets noch in geschlossenen Oefen, welche meistens ein längliches überwölbtes Viereck bilden. Die Feuerungen liegen zu beiden Seiten an den Längswänden des Ofens. Der Schornstein wird durch Oeffnungen im Gewölbe ersetzt. Die Back- und Lehmsteine brennt man in ganz Belgien und Holland und jetzt auch viel in Deutschland, in oben offenen sog. Feldöfen. Diese bestehen aus 4 Mauern, welche ein Quadrat einschließen, zwischen welchen man die lufttrockenen Steine so aufstellt, daß für das Durchziehen der Flamme von den Mauern aus, an welchen die Feuerungen angebracht sind, nach dem Innern Kanäle bleiben. Ist der Ofen sehr groß, so streut man zwischen die obern Schichten der Steine dünne Lagen Braun- oder Steinkohlen, welche in dieser Region des Ofens den Brand vollenden. Häufig brennt man auch die Steine ganz in offenem Felde, indem man sie geeignet aufstellt, zwischen alle einzelnen Lagen von Steinen dünne Schichten Steinkohlen streuet, auf der Sohle größere Feuergassen anlegt und den ganzen Aufbau mit einer Lehmdecke überkleidet.

Endlich ist noch der feuerfesten Steine, Charmottsteine und der Schmelztiegel zu erwähnen. Erstere werden aus einem schwer schmelzbaren festen Thon, mit einem großen Zusatz von gröblich gepulvertem hart gebranntem Thon, s. g. Charmotte, gefertigt, und bei möglich hoher Temperatur gebrannt. Die englischen Tiegel zum Schmelzen des Gußstahls werden aus 1 Th. des vorzüglichen feuerfesten Stourbridger Thons, $1/4$ Graphit und $1/4$ Coakspulver gemacht.

Die Coaks verbrennen und hinterlassen eine Masse, welche durch ihre poröse Beschaffenheit einen raschen Temperaturwechsel erträgt. Die hessischen Schmelztiegel werden zu Großaimerode in Kurhessen, aus einem Gemenge von dort vorkommendem feuerfestem kalkfreiem Thon mit Quarzsand verfertigt.

Kennzeichen der Thonerdesalze.

Die löslichen Thonerdesalze reagiren alle sauer, und haben einen eigenthümlichen süßlichen zusammenziehenden Geschmack. Aus ihren Lösungen fällen Ammoniak und die kohlensauren Alkalien, die Thonerde als Hydrat, welches nicht in Ammoniak oder Ammoniaksalzen, wohl aber in kaustischen Alkalien löslich ist, und aus dieser Lösung durch Salmiak wieder gefällt wird. Phosphorsaures Natron fällt daraus phosphorsaure Thonerde, die sich gegen Reagentien wie reines Thonerdehydrat verhält. Salpetersaures Kobaltoxyd färbt die Thonerdesalze ebenso, wie es bei der Thonerde angegeben wurde, beim Glühen vor dem Löthrohr blau.

Der Alaun ist das am längsten bekannte Thonerdesalz. Wöhler stellte 1827 zuerst das Aluminium als Metall dar und leitete seinen Namen von alumen (Alaun) ab. Der Lasurstein war schon als geschätzter Schmuckstein im Alterthum bekannt; seine künstliche Darstellung versuchte zuerst Döbereiner 1815. Gmelin und Guimet theilten aber 1828 die ersten sicheren Vorschriften zur künstlichen Darstellung des Ultramarins mit.

Beryllium

Beryllium (Glycium) B = 7 oder 87,5.

Das Beryllium, welches Wöhler 1828 ganz ähnlich dem Aluminium aus dem Chlorberyllium abschied, ist dem Aluminium nahe verwandt; es findet sich nur oxydirt und macht mit Kieselerde verbunden einen Bestandtheil einiger seltenen Mineralien, namentlich des Berylls aus, dessen grüne Varietät Smaragd, und dessen hellblaue Abarten Aquamarin genannt werden. Mit Thonerde verbunden bildet es den Chrysoberyll. Das Beryllium hat nur eine Oxydationsstufe, die Beryllerde BeO. Sie ist ein weißes, leichtes, unschmelzbares Pulver, in Säuren und kaustischen Alkalien löst sie sich im ungeglühten Zustande auf und bildet damit Salze von süßlichem Geschmack, woher die Namen Glycin oder Süßerde rühren. Man stellt sie aus dem gepulverten Beryll so dar, daß man denselben mit 3 bis 4 Th. kohlensaurem Kali schmilzt und die aufgeschlossene Masse in verdünnter Schwefelsäure auflöst und aus der klaren Lösung die Beryllerde nebst der Thonerde mittelst Ammoniak als Hydrat fällt, und den Niederschlag mit kohlensaurem Ammoniak digerirt, welches die Beryllerde löst. Durch Kochen dieser ammoniakalischen Lösung schlägt sich die Beryll-

erde als kohlensaures Salz nieder, welches in der Glühhitze leicht die Kohlensäure verliert. Von der Thonerde unterscheidet sie sich außer durch ihre Löslichkeit in kohlensaurem Ammoniak noch dadurch, daß sie aus ihrer Lösung in Kalilauge beim längeren Sieden sich vollständig ausscheidet, und daß ihr schwefelsaures Salz mit Kali keinen Alaun bildet. Die Beryllerde wurde zuerst von Vauquelin 1797 entdeckt.

Zirkonium

Zirconium Zr = 33,5 oder 420.

Es ist ebenfalls sehr selten und findet sich als kieselsaure Zirkonerde in dem Zirkon oder Hyacinth. Man hat das Metall aus dem Fluorkaliumzirkonium mittelst Kalium als ein schwarzes Pulver abgeschieden. Der Zirkon kann gerade so wie der Beryll durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali aufgeschlossen werden; man löst die Masse in Salzsäure, nicht in Schwefelsäure, da die schwefelsaure Zirkonerde mit schwefelsaurem Kali ein sehr schwer lösliches Doppelsalz bildet, verdampft die überschüssige Säure, löst in Wasser und fällt mit Ammoniak die Zirkonerde als Hydrat. In diesem Zustand ist sie in verdünnten Säuren löslich, nach dem Glühen löst sie sich dagegen nur in concentrirter Schwefelsäure. Kaustische Alkalien und Ammoniak fällen die Lösungen der Zirkonerde, ohne daß sich der Niederschlag in einem Ueberschuß dieser Fällungsmittel auflöste. Kohlensaure Alkalien schlagen daraus kohlensaure Zirkonerde nieder, welche in einem Ueberschuß von kohlensaurem Alkali löslich ist; auch aus dieser Lösung wird sie durch Zusatz von Ammoniak wieder gefällt. Die Zirkonerde wurde 1798 von Klaproth entdeckt, Davy und Berzelius stellten erst später das Metall daraus dar.

Thorium

Thorium Th = 59,5 oder 744.

Es kommt bis jetzt nur in zwei sehr seltenen Mineralien, dem Pyrochlor und dem Thorit vor: ersterer ist ein sehr zusammengesetztes Mineral, letzterer besteht hauptsächlich aus kieselsaurer Thorerde. Die Thorerde gleicht sehr der Zirkonerde, ist aber im Ganzen noch wenig untersucht. Ihr Hydrat ist in Säuren leicht löslich, in geglühtem Zustand ist sie aber ganz unlöslich und kann nur durch mehrmaliges Abdampfen mit concentrirter Schwefelsäure wieder in ein lösliches Salz verwandelt werden; auch nach dem Schmelzen mit Alkalien ist sie in Säuren nicht löslich, ebenso wenig löst sie sich in kaustischen Alkalien. Von der Zirkonerde unterscheidet sie sich am besten durch die Löslichkeit ihres schwefelsauren Kalidoppelsalzes, in Wasser, in einer Lösung von

schwefelsaurem Kali ist dasselbe aber unlöslich. In der Auflösung der Thorerde in einem Ueberschuß von kohlensaurem Kali, erzeugt Ammoniak keine Fällung. Die Thorerde ist von Berzelius entdeckt, welcher auch 1828 aus dem Chlorthorium mittelst Kalium das Thorium in Gestalt eines bleigrauen Pulvers abschied.

Yttrium Terbium Erbium

Yttrium Y Terbium Tr Erbium Er

Diese drei Metalle kommen stets vergesellschaftet in einigen wenigen seltenen scandinavischen und sibirischen Mineralien vor. Man hat diese Metalle ähnlich wie die vorhergehenden und wie das Aluminium, aus ihren Chlorverbindungen, bis jetzt aber nur gemeinschaftlich abgeschieden. Ihre Oxyde oder Erden hat man aus dem Gadolinit, welcher hauptsächlich ein Silicat dieser drei Erden ist, dargestellt. Sie sind sich in chemischer Beziehung sehr ähnlich, so daß man sie bis jetzt nur unvollständig trennen kann; am besten gelingt die Trennung durch oft wiederholte fraktionirte Fällung ihrer salpetersauren Lösung mit Ammoniak. Als schwächste Basis fällt hiebei zunächst gelbe Erberde (Erbinerde), dann fällt weiße oder nur schwach gelb gefärbte Terberde (Terbinerde), und zuletzt fällt als Hydrat die Yttererde. Ihre Salze sind meist durch einen Gehalt an Erbinerde gelblich oder selbst röthlich gefärbt, und haben einen süßen Geschmack. Ihre Lösungen werden durch Alkalien, Ammoniak und kohlensaure Alkalien gefällt, der letztere Niederschlag ist im Ueberschuß des Fällungsmittels löslich. Die Yttererde wurde 1794 von Gadolin entdeckt und bis zum Jahre 1843 als eine einfache Erde angesehen; erst um jene Zeit gelang es Mosander, die Erbin- und Terbinerde davon zu trennen. Der Name Yttererde wurde von dem schwedischen Fundorte mehrerer Yttererde haltiger Fossilien von Ytterby abgeleitet. Die Namen der beiden andern Erden bildete man durch Weglassung der ersten zwei und ersten drei Buchstaben des Namens dieses Fundortes.

Cerium Lanthan

Cerium Ce = 47,3 oder 591 Lanthanium La = 47 oder 588

Didym

Didymium Di = 49,6 oder 620.

Auch diese drei Metalle kommen stets vergesellschaftet vor, und finden sich in wenigen und seltenen Mineralien. Am häufigsten kommt von diesen der Cerit vor, welcher ein Silicat der drei Erden dieser Metalle ist. Um die Erden daraus darzustellen, löst man den fein gepulverten Cerit in Königs-

wasser auf, verdampft die Lösung bis zur Trockene und zieht hierauf mit Wasser aus. In diese Lösung leitet man Schwefelwasserstoff, um alle hierdurch fällbaren fremden Metalle zu beseitigen, erhitzt zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs, fällt mittelst bernsteinsaurem Ammoniak unter Vermeidung eines Ueberschusses von freiem Ammoniak das Eisenoxyd, und hierauf durch Ammoniak gemeinschaftlich die drei Erden. Den Niederschlag wäscht man aus, vertheilt ihn in Wasser und leitet Chlor hinein. Hierdurch bildet sich Ceroxychlorid, welches unlöslich ist, während Lanthan und Didym gelöst bleiben. Diese Lösung fällt man durch Kali, verwandelt die beiden Erden bei gewöhnlicher Temperatur in schwefelsaure Salze und erhitzt deren Lösung bis auf 40°, wodurch sich das Lanthansalz abscheidet. Man kann das Cerium aus dem Ceriumchlorür durch Erhitzen mit Kalium und späterem Auswaschen mit kaltem Wasser und Alkohol, als ein graues Pulver, welches beim Reiben Metallglanz annimmt, darstellen. War das Chlorsalz lanthanhaltig, so ist das Metallpulver chokoladebraun. Das Wasser zersetzt es nur in der Wärme, aber beim Glühen an der Luft verbrennt es. Das Cer bildet zwei Oxydationsstufen, Ceroxydul CeO und Ceroxyd Ce_2O_3. Das Oxydulhydrat ist weiß und geht leicht in Oxyd über, welches in reinem Zustand ein citronengelbes Pulver bildet. Beide Oxyde sind Salzbasen; die Salze des Oxyduls sind weiß, die des Oxyds gelb, sie schmecken beide säuerlich süß. Das kalt bereitete Ceriumchlorid entwickelt beim Erwärmen Chlor, indem es in Chlorür übergeht. Die Cersalze werden durch Alkalien und Schwefelammonium permanent gefällt. In kohlensauren Alkalien und namentlich in kohlensaurem Ammoniak ist das Ceroxyd leicht löslich, mit schwefelsaurem Kali geben beide Oxydationsstufen schwerlösliche Doppelsalze. Das Lanthanoxyd ist weiß und löst sich schon in sehr verdünnter Salpetersäure auf, so daß man es aus dem Gemenge der drei Erden durch Salpetersäure vorzugsweise ausziehen kann. Seine Salze sind farblos. Das Didymoxyd ist dunkelbraun, wird aber beim Glühen ohne Aenderung des Gewichts weiß, seine Salze sind dunkelrosenroth. — Das Cerium wurde 1803 gleichzeitig von Berzelius, Hisinger und Klaproth entdeckt, erst 1839 fand Mosander in dem bis dahin für rein gehaltenen Cer das Lanthan und 1842 auch das Didym. Die Namen Lanthan leitete er von λανθανειν (verbergen) und Didym von διδυμος (Zwilling) ab.

Zweite Abtheilung.

4. Gruppe:

Unedle Metalle.

Eisen

Ferrum Fe = 28 oder 350.

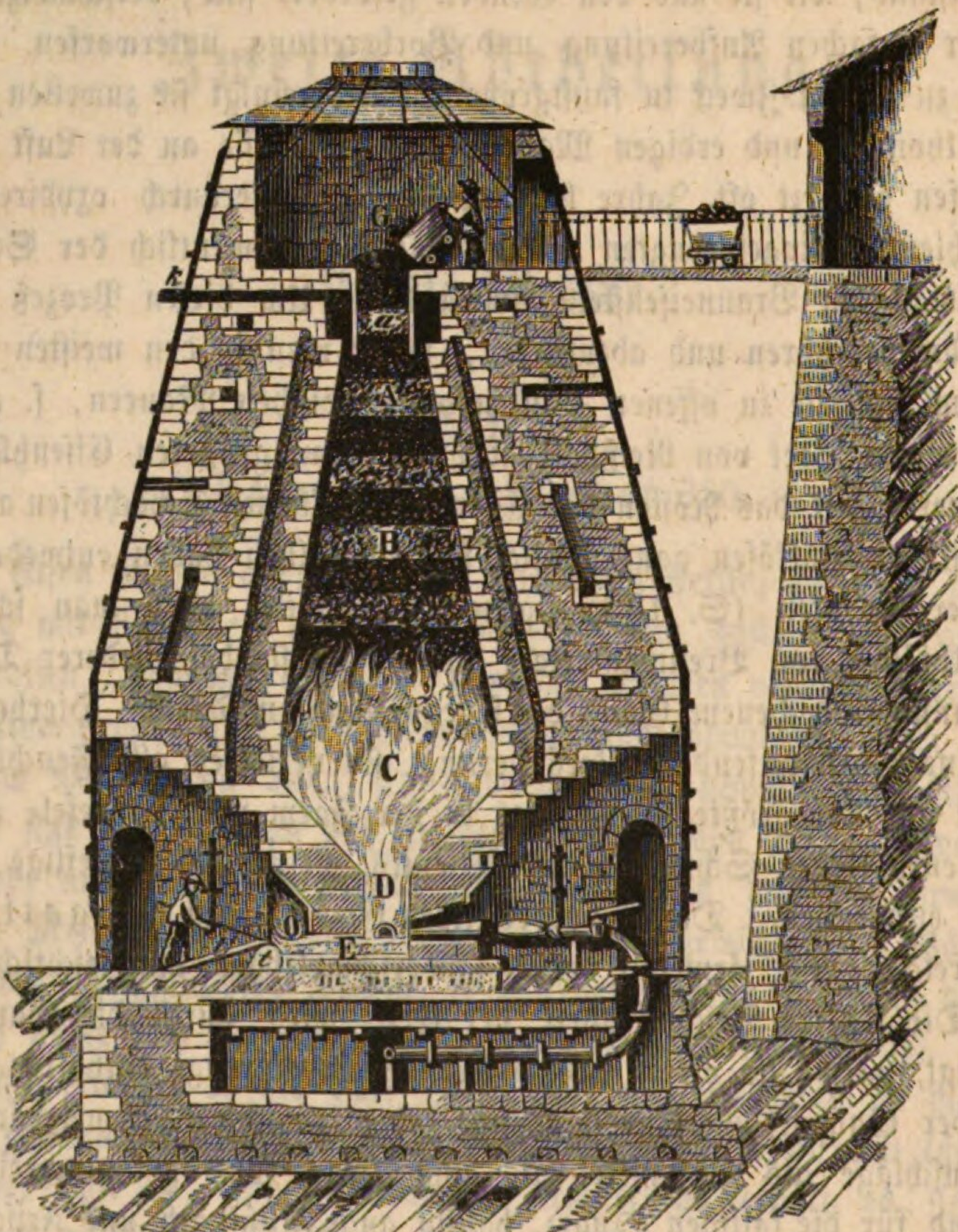
Das Eisen ist von allen Metallen das verbreitetste; es findet sich meist in Verbindung mit Sauerstoff und bildet, in oxydirtem Zustand, eine große Reihe von Mineralien, auch mit Schwefel oder mit Säuren verbunden tritt es vielfach im Mineralreiche auf; in gediegenem Zustand kommt es in der Natur fast nur in dem Meteoreisen vor. Die gewöhnlichen physikalischen Eigenschaften des Eisens sind bekannt: es hat ein spec. Gewicht von 7,84, ist von graulich weißer Farbe und lebhaftem Metallglanz, hat einen faserigen Bruch und ist unter allen Metallen das zäheste. Schon in der gewöhnlichen Wärme ist es ductil, in der Weißglühhitze knetbar, so daß verschiedene Stücke in dieser Temperatur sich unter dem Hammer leicht vereinigen lassen (schweißbar). In heller Weißglühhitze erweicht es bis zum Schmelzen, und verbrennt an die Luft gebracht mit Funkensprühen zu Eisenoxyd. Schon vor dem Glühen läuft blankes Eisen an der Luft an, bei gewöhnlicher Temperatur erhält es sich aber in trockener Luft vollständig blank, in feuchter bedeckt es sich jedoch bald mit Rost. In verdünnten Säuren löst es sich unter Wasserstoffentwicklung auf, indem es sich auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers oxydirt. Mit Hülfe von Galvanismus läßt es sich aus seinen Lösungen auf andere Metalle metallisch niederschlagen. In chemisch reinem Zustand erhält man es aus dem Eisenoxyd durch Reduktion mittelst Wasserstoff bei schwacher Glühhitze, als ein pyrophorisches metallisches Pulver. Es wird vom Magnete stark angezogen, nimmt aber in reinem Zustand magnetische Eigenschaften nur ganz vorübergehend an. Kohlehaltiges Eisen, Stahl, nimmt dagegen stärker als irgend ein anderer Körper bleibend Magnetismus an.

Metallurgie des Eisens. Das Eisen wird wegen seiner ausgedehnten Anwendung in ganz ungeheuren Quantitäten auf unsern Eisenhüttenwerken dargestellt. Als Eisenerze benutzt man nur die oxydirten Erze und das kohlensaure Eisenoxydul, den Spatheisenstein; von den ersteren sind die vorzüglichsten: 1) der Magneteisenstein (Eisenoxydul-oxyd), 2) Eisenglanz und Rotheisenstein (Oxyd), 3) Brauneisenstein, Thoneisenstein und Raseneisenstein (Oxydhydrat, letztere beide thon- und kalkhaltig).

Eisenhohofenprozeß. Die Eisenerze werden nur in seltenen Fällen in dem Zustand, wie sie aus den Gruben gefördert sind, verschmolzen, sondern zuvor einer einfachen Aufbereitung und Vorbereitung unterworfen. Man zerschlägt sie zu diesem Zweck in faustgroße Stücke, reinigt sie zuweilen durch Waschen von thonigen und erdigen Massen, und läßt sie an der Luft auf große flache Haufen gestürzt oft Jahre lang abwittern. Hierdurch oxydiren sich die fast nie fehlenden eingesprengten Schwefelmetalle, namentlich der Schwefelkies, der sich allmälig in Brauneisenstein umwandelt. Um diesen Prozeß noch vollkommener durchzuführen und abzukürzen, röstet man in den meisten Fällen die Erze, indem man sie in offenen Haufen oder zwischen Mauern, s. g. Röststadeln, über einem Beet von Reißholz abröstet. Auf größeren Eisenhütten führt man in neuerer Zeit das Rösten der Eisenerze in kleinen Schachtöfen aus, welche den gewöhnlichen Kalköfen ganz ähnlich sind; dieselben haben entweder wie die Rüdersdorfer Kalköfen (S. 188) eigene Feuerungen, oder man schichtet die Erze mit Abfällen von Brennmaterial, und röstet sie bei niederer Temperatur und s. g. ununterbrochenem Gang des Ofens, langsam durch. Hierbei erfahren die Erze eine durchgreifendere Veränderung, sie verlieren alle Feuchtigkeit, die Kohlensäure und die größte Menge des in der Form von Schwefel- oder Arsenikmetallen enthaltenen Schwefels und Arseniks, welche als schweflige und arsenige Säure entweichen. Die so vorbereiteten Erze werden nun g a t t i r t, d. h. es werden reichere mit ärmeren, oder schwerschmelzbare mit leichtschmelzbaren gemengt. Die letztere Beschaffenheit der Erze wird durch die Gangart derselben bedingt, welche sie oft in großer Menge eingesprengt enthalten. Ist die Quantität der Gangart nicht groß genug, oder zu schwer schmelzbar, so setzt man sog. Zuschläge als Flußmittel zu, und zwar für die quarzreichen Erze Kalkstein, und für die kalkigen Quarz, häufig auch Flußspath und Frischschlacken. Das Gemenge von Eisenstein mit den nöthigen Zuschlägen (die Beschickung) wird nun in eigenen großen Schachtöfen, den s. g. Hohöfen, in abwechselnden Schichten mit Holzkohlen, Coaks oder auch mit guten schwefelkiesarmen Steinkohlen aufgegeben, und hierin mittelst eines heftigen Gebläsefeuers niedergeschmolzen.

In Fig. 35, welche einen vertikalen Durchschnitt eines Eisenhohofens darstellt, ist G die s. g. Gicht des Ofens, welche eine runde meist mit starken Eisenplatten eingefaßte Oeffnung ist, durch welche die Beschickung auf den Ofen aufgegeben wird. Die Beschickung wird in der Nähe der Gicht unter einem Schoppen abgewogen und mittelst einer kleinen Eisenbahn in Karren zur Gicht befördert. Die Gase des Hohofens, welche in der Regel hier entweichen und zum größten Theil aus brennbaren Gasen, namentlich Kohlenoxydgas bestehen, haben meist eine hinreichend hohe Temperatur, um sich zu entzünden, und die Gichtflamme zu bilden. Während nun die Beschickung in den sich nach unten konisch erweiternden Theil A des Schachtes herabsinkt, erfährt sie ungefähr bis in die Region der Schichte B, durch die heißen Gase noch einen röstenden Einfluß, von hier an abwärts ist derselbe in Folge der hohen Temperatur geradezu ein

Fig. 35.



dem vorigen entgegengesetzter, indem die brennbaren Gase reducirend auf das Eisenoxyd wirken; diese Reduktion ist in der Gegend von C (dem Kohlensack) am lebhaftesten, in größerer Tiefe, in dem sich nach unten wieder verengernden Theil (der Rast) beginnen die einzelnen Bestandtheile der Gangart und der Zuschläge auf einander zu wirken und schmelzen zu einem durch Eisenoxydul grünlich bis schwarz gefärbten Doppelsilicate, der s. g. Schlacke zusammen. Diese umhüllt die reducirten Eisenmassen und schützt sie, während sie den Schmelzraum D (das Gestelle) passiren, beim Schmelzen, vor dem oxydirenden Einfluß der Gebläseluft, welche durch die s. g. Form von einer, zwei oder drei Seiten in den Ofen strömt. Eisen und Schlacken sammeln sich in dem Raum E (der Heerd) des Ofens, in geschmolzenem Zustand an. In dem Maße nun, als sich der Heerd mit geschmolzenem Eisen angefüllt, fließt die auf dem Eisen schwimmende Schlacke auf der Arbeitsseite über den s. g. Tümpelstein t, auf der geneigten Ebene t, der s. g. Schlacken trifft ab; sie wird abgelöscht und mit eisernen Haken zur Seite geschafft. Ist der Heerd ganz mit Eisen gefüllt, so schöpft man entweder das Eisen behufs des Gusses mit großen

schmiedeisernen Kellen bei o aus, oder man öffnet zur Seite des Heerdes mittelst einer eisernen Stange eine bis dahin durch Lehm verstopft gehaltene Oeffnung (Stichloch). Das geschmolzene Eisen fließt alsdann hier aus und wird in offenen Kanälen von Sand zu den ebenfalls aus feinem Sand gefertigten Formen geleitet. Soll das Eisen weiter verarbeitet oder als Eisen in den Handel gebracht werden, so gibt man ihm die Form von langen schmalen rundlichen oder platten Barren, welche den Namen Gänze oder Flossen führen. Die Eisenhohöfen müssen von sehr feuerfestem Material gebaut sein, namentlich gilt dieß für das Gestelle, welches in der Regel aus eigenen sehr kieseligen Sandsteinen oder quarzreichen krystallinischen Schiefergesteinen (Gestellsteinen) construirt ist. Von der Rast an kann man feuerfeste Thonsteine verwenden. Den Schacht des Ofens construirt man gewöhnlich aus zwei in geringem Abstand concentrisch um einander liegenden Mauern, deren Zwischenraum man mit porösen Schlacken und Asche ausfüllt; diese Schichte dient sowohl als schlechter Wärmeleiter, als sie auch durch ihre Nachgiebigkeit jede Gefahr für das den Kernschacht umgebende massive Mauerwerk, bei der Ausdehnung des Kernschachtes in der Hitze beseitigt. Zur Trockenhaltung der Mauern und namentlich der Sohle des Heerdes, bringt man unter dem Heerd einen gemauerten Rost an, und legt um die Ringmauern des Ofens eine mit der äußeren Luft communicirende Kanalführung. Der horizontale Durchschnitt des Hohofens bildet bis zum Gestelle einen Kreis, während das Gestelle selbst von 4 Wänden umschlossen wird. Die Formen, durch welche der Wind aus den Düsen des Gebläses in den Ofen strömt, sind in der Regel von Kupfer oder wohl auch von Eisen, sie sind hohl, um fortwährend kaltes Wasser durch sie fließen zu lassen, um sie hierdurch vor zu starker Erhitzung zu schützen. Da in der Gichtflamme ein großer Theil des Brennmaterials entweicht, so benützt man häufig dieselbe zur Erhitzung der Gebläseluft, indem man über der Gicht einen Röhrenapparat anbringt, durch welchen die Luft vom Gebläse aus getrieben wird und sich hier leicht auf 200 bis 300° erhitzt. Die Anwendung von heißer Luft hat überall eine Ersparniß an Brennmaterial und eine größere Produktionsfähigkeit des Ofens ergeben, doch hat häufig auch die Beschaffenheit des Eisens so darunter gelitten, daß man an vielen Orten die Oefen wieder kalt gehen läßt. Mit mehr Vortheil hat man zu andern metallurgischen Zwecken die Hohofengase in neuerer Zeit benutzt. Man leitet sie deßhalb jetzt oft, ehe sie zum Verbrennen kommen können, einige Fuß unter der Gicht ab. Die Oefen werden zu diesem Zweck mit einem mehrere Fuß hohen cylindrischen Aufsatz a versehen, der gleichsam in den Ofen hineinhängt. Von dem Zwischenraum aus, welcher zwischen den Wänden und dem eisernen Einsatz bleibt, werden die Gase in einen Kanal k fortgeführt, und in der Regel auf dem Heerd eines geeigneten Flammofens verbrannt. Die Höhe der Eisenhohöfen ist nach der Anwendung verschiedener Brennmaterialien sehr verschieden, bei dem Betrieb mit Holzkohlen wendet man sie von ungefähr 30 Fuß Höhe an, bei Coaks von 40 bis 45 Fuß und für Steinkohlen hat man sie bis zu einer Höhe von 60 Fuß construirt. Die Eisen-

hohöfen sind ununterbrochen im Gang, bis eine größere Reparatur das Ausblasen nothwendig macht. Die Zeit, welche ein Hohofen ohne Unterbrechung im Betrieb bleibt, nennt man seine Campagne.

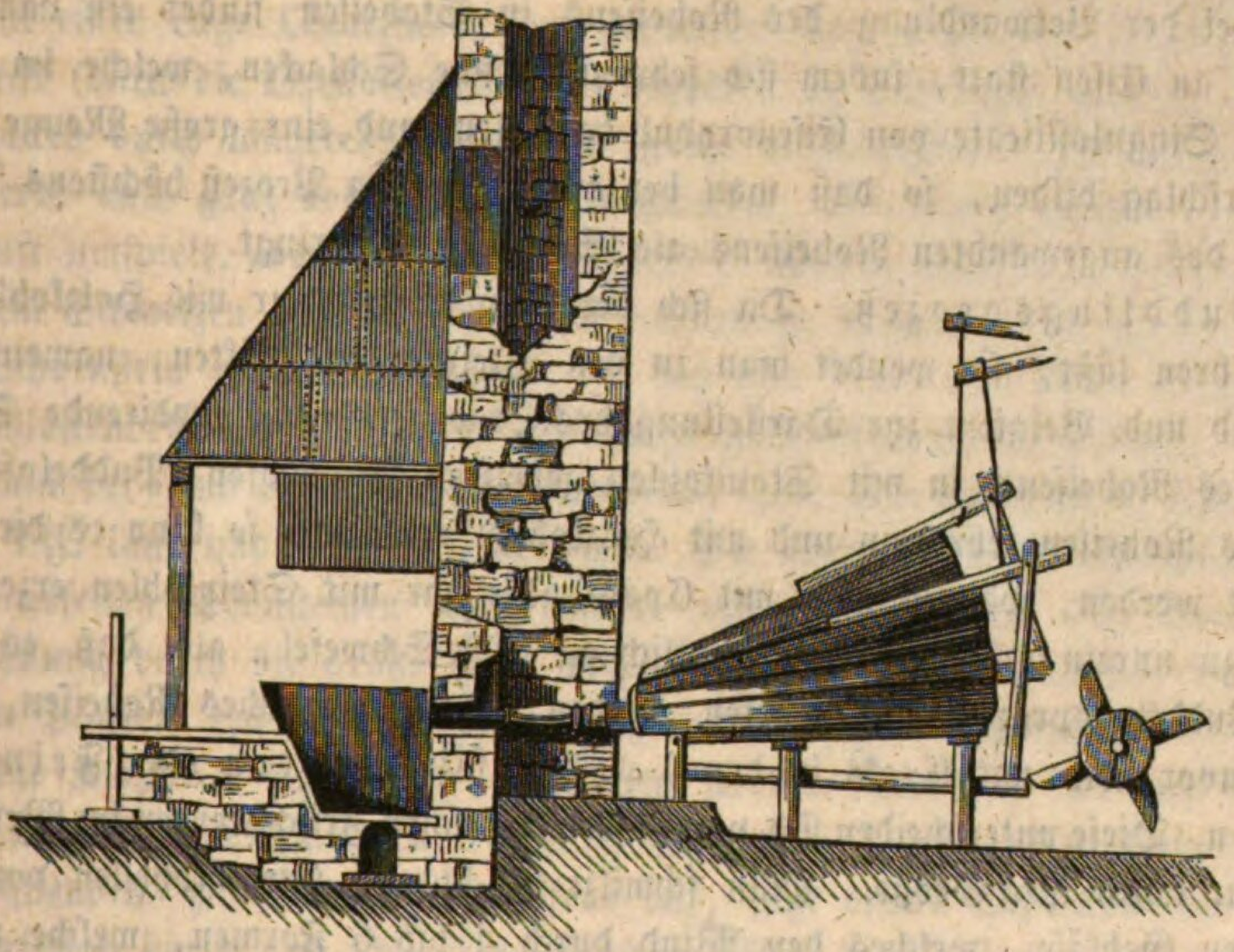
Das Eisen, welches der Hohofenprozeß liefert, führt den Namen Roheisen, es ist noch sehr unrein und enthält chemisch und mechanisch gebundene Kohle, eine geringe Menge von Silicium, Schwefel, Phosphor, Mangan, sowie noch andere Metalle und ist je nach dem Gang des Ofens (Gahrgang und Rohgang) in seiner Beschaffenheit auffallend verschieden. Man unterscheidet hauptsächlich drei Arten von Roheisen, weißes, halbirtes und graues Roheisen. Das erstere krystallisirt häufig in großen zwei- und eingliedrigen Krystallen, und führt dann die Namen: Spiegeleisen, dünngrelles Roheisen oder Hartfloß, es wird vorzugsweise aus manganreichem Spatheisenstein bei niederer Temperatur und vollständiger Reduktion durch kohlenreiche Gichten, unter Bildung eisenarmer glasiger Schlacken, erblasen. Es hat den größten Kohlenstoffgehalt, der bis zu 5,8% betragen soll. Es gibt seinen Kohlenstoff nur langsam ab, weßhalb es sich sehr für die Stahlbereitung eignet. Durch langsames Erkalten kann es in graues Roheisen übergehen; dieses ist nämlich von dem vorigen schon durch seine dunkle Farbe unterschieden. Dasselbe wird besonders aus Braun- und Thoneisensteinen bei hoher Temperatur, unter Bildung emailartiger Schlacken erzielt; es enthält deßhalb viel Kohle und viel Silicium, und scheidet beim langsamen Erkalten den größten Theil der Kohle, durch seine ganze Masse hindurch, als krystallinische Graphitblättchen aus. Das halbirte Roheisen steht zwischen beiden und wird je nach der Aufgabe des Roheisens erblasen. Das graue Roheisen ist das festeste und dient deßhalb ebensowohl zur Darstellung von Gußwaaren als zur Anfertigung von Stabeisen. Die Beschaffenheit des Eisens und namentlich das Aussehen der Schlacke dienen dem Eisenhüttenmann als Richtschnur für den Gang des Ofens. Die Eisenhohofenschlacken sind äußerlich von verschiedener Beschaffenheit, chemisch betrachtet bilden sie aber in der Regel Bi- und Trisilicate, Singulosilicate sind selten. Sie krystallisiren zuweilen und stimmen dann häufig in ihrer Zusammensetzung mit in der Natur vorkommenden Silicaten (z. B. mit dem Gehlenit) überein.

Das meiste Roheisen wird, ehe es zu größeren Gußstücken verbraucht wird, noch einmal in einem niedrigen Schachtgebläseofen, dem sog. Cupoloofen mit Holzkohlen oder Coaks eingeschmolzen, dieselben haben einen großen Vorheerd und meist mehrere über einander liegende Formöffnungen, um das Gebläse beim Ansammeln einer großen geschmolzenen Eisenmasse in dem Ofen erhöhen zu können. In England wendet man zu diesem Umschmelzen meist Flammöfen an.

Eisenfrischprozeß. Um das Roheisen in Stabeisen umzuwandeln, ist es nöthig, das Eisen von der größten Zahl der ihm chemisch verbundenen fremden Bestandtheile, namentlich vom Silicium und dem Kohlenstoff möglichst zu befreien, und es durch Auspressen der zwischen seinen Theilen noch enthaltenen Schlacke cohärenter zu machen. Diese Aufgabe löst man namentlich in Deutsch-

land dadurch, daß man das Eisen in kleinen etwa 1 Fuß tiefen und 2 bis 2½ Fuß breiten Heerden, den s. g. Frischheerden, vor einem Gebläse, einer oxydirenden Schmelzung unterwirft. Der Frischheerd, Fig. 36, wird von ein-

Fig. 36.



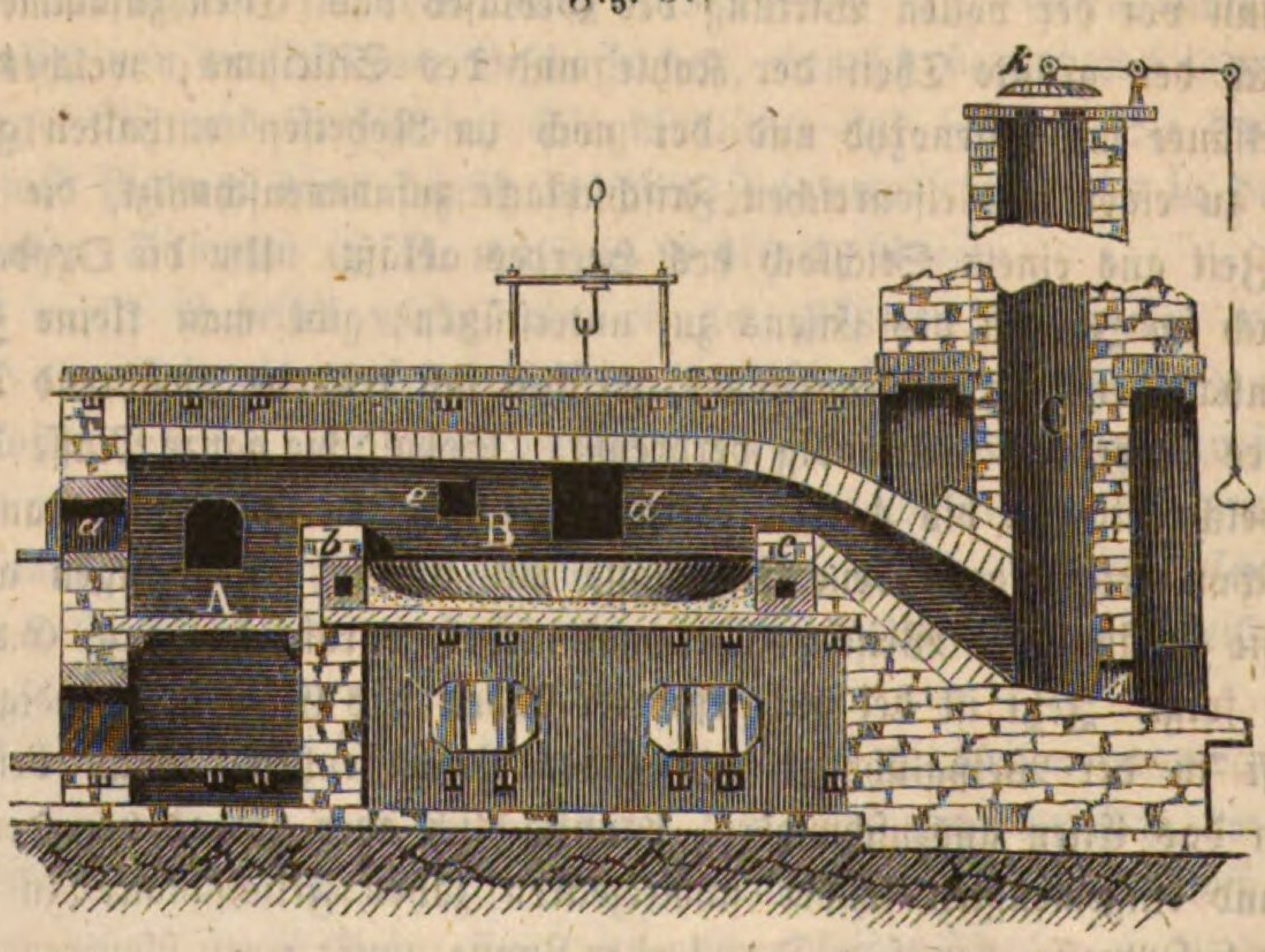
zelnen eisernen Platten (s. g. Zacken) gebildet. Die Sohlplatte wird meist durch einen kleinen Wasserkanal, welcher darunter herführt, abgekühlt, um zu verhüten, daß hier die Eisenmasse nicht fest anschmilzt. Sobald sich der Heerd voll glühender Kohlen befindet, legt man das Roheisen entweder in einzelnen kleinen Stücken ein, oder man schiebt ganze Flossen, der Form gegenüber, in den Heerd ein. Indem nun vor der vollen Wirkung des Gebläses das Eisen zusammenschmilzt, oxydirt sich der größte Theil der Kohle und des Siliciums, welches letztere, als Kieselsäure mit Eisenoxyd und der noch im Roheisen enthalten gewesenen Schlacke, zu einer sehr eisenreichen Frischschlacke zusammenschmilzt, die man von Zeit zu Zeit aus einem Stichloch des Heerdes abläßt. Um die Oxydation der Kohle auch im Innern des Eisens zu unterstützen, gibt man kleine Zuschläge von Eisenhammerschlag (Eisenoxydul), welches sich reducirt, während der Kohlenstoff des Roheisens vollständig verbrennt. Sobald die ganze Masse des Roheisens, welche etwa 2 bis 4 Ctr. beträgt, geschmolzen ist, bricht man die nun bereits schon teigig gewordene Eisenmasse mit starken Eisenstangen auf, und schmilzt sie in ähnlicher Weise noch einmal nieder, worauf das s. g. Gahraufbrechen folgt. Jetzt ist bei gut geführter Arbeit das Eisen vollständig entkohlt und selbst in der Weißglühhitze von zäher Beschaffenheit. Man bringt nun, theils um das Eisen auszuschmieden, hauptsächlich aber um es von der anhängenden und eingemengten schwer schmelzbaren zähen Frischschlacke zu befreien, die ganze Eisenmasse, den s. g. Deul oder Luppe, unter einen schweren Hammer, und knetet sie in weißglühendem Zustand darunter gehörig durch. Hierauf theilt

man die Luppe in mehrere Theile, wärmt sie während des Einschmelzens einer frischen Roheisenmasse, an der Seite des Heerdes wieder an, und schmiedet sie einzeln unter kleinern Hämmern, s. g. Schwanzhämmern, und darauf durch Walzwerke bis zu den dünnsten Stäben aus.

Bei der Verwandlung des Roheisens in Stabeisen findet ein nambafter Verlust an Eisen statt, indem sich sehr eisenreiche Schlacken, welche im Allgemeinen Singulosilicate von Eisenoxydul darstellen, und eine große Menge Eisenhammerschlag bilden, so daß man bei gut geführtem Prozeß höchstens 70 bis 75 % des angewandten Roheisens als Stabeisen ausbringt.

Puddlingsprozeß. Da sich der Frischprozeß nur mit Holzkohlen gut durchführen läßt, so wendet man in den Steinkohlendistrikten, namentlich in England und Belgien, zur Darstellung des Stabeisens eine oxydirende Schmelzung des Roheisens, in mit Steinkohlen geheizten Flammöfen (Puddelofen) an. Ist das Roheisen sehr rein und mit Holzkohlen erblasen, so kann es direkt gepuddelt werden, war es aber mit Coaks oder gar mit Steinkohlen erzeugt, so ist es zu unrein und enthält namentlich zu viel Schwefel, als daß es sofort dem Puddlingsprozeß unterworfen werden könnte. Solches Roheisen schmilzt man zuvor noch mit Coaks in den s. g. Raffinirfeuern oder Feineisenfeuern. Diese unterscheiden sich von unsern deutschen Frischheerden im Wesentlichsten nur durch ihre Größe. Man schmilzt 20 bis 25 Ctr. Roheisen vor einem kräftigen Gebläse, welches den Wind durch 4 bis 6 Formen, welche zu je 3 auf den gegenüberliegenden Langseiten des Heerdes liegen, auf einmal darin ein. Das graue Roheisen verliert schon durch diese Schmelzung den größten Theil der mechanisch eingemengten Kohle, und wird daher in weißes Eisen umgewandelt. Das Feineisen kommt nun in den Puddelofen. Dieser ist, wie Fig. 37 zeigt, ein flacher gewölbter Flammofen: A ist die Feuerung, zu welcher

Fig. 37.



die beiden Thüren a und a, führen, und welche während des Schmelzens durch Schiebertthüren gut geschlossen werden können. Der Raum A ist von dem Schmelzraum oder Heerd B, durch die Feuerbrücke b getrennt. Der Heerd ist in der Regel flach muldenförmig, und von feuerfesten Thonsteinen aufgemauert und mit einer Lage Quarzsand oder gepochten stark calcinirten Puddelschlacken überdeckt (durch die Oxydation des Eisenoxyduls in Eisenoxyd, werden die Puddelschlacken durch längeres Rösten fast ganz unschmelzbar). Zuweilen ist aber der Heerd auch ganz von Eisenplatten gebildet, die dann entweder frei von der Luft umspielt, oder selbst durch fließendes Wasser abgekühlt werden, um sie vor dem Schmelzen oder zu starkem Erweichen zu schützen. Der Heerd ist nach dem Schornstein hin etwas geneigt, so daß hier durch eine kleine Oeffnung in der Schlackenbrücke c, welche für gewöhnlich geschlossen ist, die Schlacke aus dem Heerd und bei s aus dem Ofen gelassen werden kann. Der Heerd ist im Durchschnitt 6 bis 7 F. lang und 3 bis 3½ F. breit. Die übrigen Theile des Ofens sind mit feuerfesten Thonsteinen ausgemauert und werden, um den Einfluß der Ausdehnung durch die große Hitze möglichst unschädlich zu machen, von starken eisernen Platten und Ankern zusammengehalten. Der Schornstein C, welcher durch die Klappe k vollständig geschlossen werden kann, ist 35 bis 50 Fuß hoch. Durch die Oeffnungen d und e setzt man 4 bis 5 Ctr. Feineisen auf den glühenden Heerd des Puddelofens auf, fügt etwas Schlacken und Eisenhammerschlag hinzu und schließt möglichst sorgfältig die Oeffnung e, da während des Schmelzens alle Arbeit im Ofen durch d besorgt werden kann. Man schmilzt rasch ein und befördert alsdann durch Umrühren des Eisens mit den oxydreichen Schlacken die Entkohlung des Gußeisens, welche in ungefähr einer Stunde vollendet ist, was man daran sieht, daß das scheinbare Kochen der Schlacke, welches von einer lebhaften Kohlenoxydgasbildung herrührt, nachläßt. Man läßt dann die Schlacke fast ganz ab, und gewahrt nun wie das Eisen immer breiiger wird und sich an einer Eisenstange wie weiche Wachsklümpchen aufkleben und zu großen Ballen vereinigen läßt. Ist so alles Eisen in Ballen geformt, so schmiedet oder walzt man die einzelnen Ballen unter schweren Stirnhämmern oder zwischen einem großen Walzwerk aus. Sind die Deule sehr groß, welche ausgewalzt werden sollen, so hat man zu deren Anwärmen noch s. g. Schweißöfen, welche in der Regel mit dem Puddelofen zusammengekuppelt sind. Den Abgang, welchen das Roheisen bei der Umwandlung in Stabeisen durch den Puddlingsprozeß erfährt, ist in der Regel etwas größer als bei dem Frischprozeß, aber es können auch ungleich größere Mengen Stabeisen in gleicher Zeit fabrizirt werden. Ein Puddelofen kann mit den nöthigen Raffinirfeuern und Schweißöfen täglich 26 bis 35 Ctr. Stabeisen liefern. Das durch den Puddlingsprozeß erzielte Stabeisen ist jedoch in den wenigsten Fällen so rein als das durch den Frischprozeß gewonnene, namentlich ist es nicht vollständig entkohlt und enthält häufig auch geringe Mengen Schwefel und Silicium. Der Gehalt an Kohle macht das Stabeisen hart, weniger dehnbar und selbst brüchig, es darf in guten Stabeisensorten nicht über 0,4 bis 0,5 % betragen; schon

0,2 % Kohle macht es auffallend härter. Solches hartes Stabeisen ist besonders da anwendbar, wo Festigkeit und Härte, und dadurch geringere Abnutzbarkeit, wie bei Eisenbahnschienen, Radreifen u. dgl. verlangt wird. Ein geringer Gehalt an Schwefel macht das Stabeisen rothbrüchig, d. h. es läßt sich nicht in der Hitze bearbeiten, indem es unter dem Hammer brüchig ist, und sich nicht ordentlich schweißt; ebenso nachtheilig ist ein geringer Phosphorgehalt, dieser macht es kaltbrüchig, d. h. es läßt sich wohl in der Hitze verarbeiten, ist aber in der Kälte brüchig. Aus diesem Grund sind auf schwefel- und phosphorhaltige Bestandtheile der Erze und der Brennmaterialien bei der Eisenfabrikation ganz besonders Rücksicht zu nehmen.

Der Stahl ist in chemischer Beziehung eine Kohlenstoffverbindung des Eisens, die hinsichtlich der Menge des Kohlenstoffs, zwischen dem Roheisen und Stabeisen steht. Man stellt deßhalb den Stahl sowohl aus Roheisen durch Kohlenentziehung als auch aus dem Stabeisen durch Zuführung von Kohle dar. Die nach dem ersten Princip gefertigten Stahlsorten sind unreiner und heißen Rohstahl, Schmelzstahl; die nach der anderen Methode bereiteten heißen Cäment-, Brenn- und Gußstahl. Die Umwandlung des Roheisens in Rohstahl führt man in der Regel durch ein unvollendetes Frischverfahren aus, indem man reinere weiße Gußeisensorten, am besten Spiegeleisen, in großen Frischfeuern mit Holzkohlen ein oder zweimal niederschmilzt, die erhaltene Luppe zu feinen Stäben ausschmiedet und diese zu stärkeren Stangen zusammenschweißt. Einen sehr unreinen und schlecht schmiedbaren Stahl stellt man jetzt auch in Flammöfen dar, in denen man die Entkohlung und die Oxydation des Siliciums durch eine oxydirende Flamme bewirkt. Dieser Stahl ist sehr hart aber spröde und leicht schmelzbar, so daß er vorzugsweise zu größeren gegossenen Maschinentheilen, als Stahlwalzen u. dgl. benützt wird. Eine dritte Art Rohstahl zu erzeugen ist die, reineres weißes Roheisen mit Stabeisen zusammenzuschmelzen. Abgesehen davon, daß diese Stahlsorte leicht in ihrer inneren Masse ungleich ausfällt, enthält sie auch noch den ganzen Inhalt des Roheisens an Silicium und Schwefel, wodurch der Stahl brüchig und schwer verarbeitbar wird. Umständlicher ist die Darstellung des Cäment- oder Brennstahls, dieselbe besteht im Wesentlichsten darin, daß man dünne Stäbe aus gutem weichem Stabeisen in feuerfesten Kästen zwischen Holzkohlenpulver einlegt und 5 bis 12 Tage lang einer heftigen Glühhitze aussetzt. Durch die Berührung des Eisens mit der Kohle und kohlenhaltigen Gasen, namentlich Kohlenoxydgas, welche sich in geringer Menge fortwährend im Kasten bilden, nimmt das Eisen so viel Kohle auf, daß es sich in Stahl verwandelt. Da jedoch die Stahlbildung vorzugsweise auf der Oberfläche der Stäbe stattfindet, so sucht man eine größere Gleichmäßigkeit der Masse dadurch zu erreichen, daß man ganze Bündel dieser gestählten Stäbe so oft zusammen schweißt und ausschmiedet (gerbt), bis man annimmt, daß die Masse gleichmäßig ist. Da durch zu oftes Gerben der Stahl wieder bis zu einem gewissen Grade entkohlt wird, und eine vollständige Gleich-

artigkeit des Stahls dadurch doch nicht zu erreichen ist, so schmilzt man den Cämentstahl in kleinen Partien von ungefähr 30 Pfund, bei sehr hoher Temperatur möglichst rasch in Graphittiegeln ein, rührt den geschmolzenen Stahl um, und gießt ihn in gußeiserne Formen, in Gestalt von sechs oder achtseitigen Prismen. Dieser Stahl heißt Gußstahl und ist unter allen der reinste und geschätzteste. Ist der Stahl ungleich gekohlt, so wird er von schwachen Säuren auch ungleich angegriffen, und es entstehen dadurch auf der Oberfläche solcher Stahlwaaren marmorirte Zeichnungen, welche bei dem gegerbten Cämentstahl am deutlichsten sind; solchen Stahl nennt man damascirten Stahl. Der Kohlenstoffgehalt der verschiedenen Stahlsorten variirt von 0,6 bis 1,2%, der Gußstahl enthält in der Regel aber nur 0,9 bis 1%.

Nach dem Vorhergehenden beruht der wesentlichste Unterschied zwischen Roheisen, Stahl und Stabeisen in einem verschiedenen Kohlenstoffgehalt. Roheisen ist die kohlenstoffreichste dieser Verbindungen und enthält neben vielen anderweitigen Verunreinigungen auch mechanisch eingemengte Kohle. Der Stahl ist eine Verbindung von reinem Eisen mit Kohle und das Stabeisen möglichst kohlenstofffreies reines Eisen. Beim Auflösen der kohlenstoffhaltigen Eisensorten in verdünnten Säuren bleibt nur die mechanisch eingemengte Kohle ungelöst zurück, während die chemisch gebundene als Kohlenwasserstoff entweicht.

Die vorzüglichste Anwendung des Stahls gründet sich auf seine Eigenschaft, durch rasches Erkalten aus der Glühhitze, große Härte anzunehmen. Es scheint, als ob diese werthvolle Eigenschaft des Stahls auf der großen Spannung beruhe, in welcher sich die einzelnen Theilchen des gehärteten Stahls dadurch befinden, daß der Stahl sich beim Glühen sehr ausdehnt und beim plötzlichen Ablöschen beinahe in der Ausdehnung erstarrt, die er in der Glühhitze hatte. Das spec. Gew. des gehärteten Stahls ist daher auch nur 7,66, während dasselbe bei der nämlichen Stahlsorte in ungehärtetem Zustand zu 7,93 gefunden wurde. Wenn guter Stahl aus der Glühhitze schnell abgelöscht wird, so ist er so hart, daß er nur schwer zu verarbeiten ist und für die meisten Zwecke zu große Sprödigkeit besitzt. Um ihm diese Eigenschaften bis zu einem gewissen Grade zu nehmen, läßt man den Stahl an (Anlassen), d. h. man erwärmt den vollständig gehärteten Stahl je nach dem Zweck, wozu er gebraucht werden soll, wieder bis zu einem ganz bestimmten Grad. Da nun polirter Stahl beim Erwärmen, in Folge einer schwachen Oxydation mit verschiedenen bunten Farben anläuft, so benutzt man diese Erscheinung als Maßstab für den Grad des Anlassens. Bei 220° wird er blaßgelb, gut für harte Schneidinstrumente; bei 250° braun, gut für Scheeren, Meisel ꝛc.; bei 277° purpurfarbig, für gewöhnliche Messer; bei 288° hellblau, federhart, Uhrfedern ꝛc.; bei 316° schwarzblau, gut für Sägen, Nähnadeln u. dergl. Der Stahl läßt sich leicht mit Stabeisen zusammenschmieden und sich wie dieses zu dem feinsten Draht ausziehen.

Eisen- und Sauerstoff. Das Eisen verbindet sich sehr leicht mit dem Sauerstoff und bildet drei Oxydationsstufen, ein Oxydul, ein Oxyd und eine Säure.

Eisenoxydul Fe O = 36 oder 450 in 100 Th. 77,77 Fe und 22,23 O. Dasselbe kommt nie frei vor, mit Eisenoxyd verbunden bildet es den Magneteisenstein. Auch hat man es bisher noch nicht in freiem Zustand rein abgeschieden, indem es sich hierbei sofort höher oxydirt. Als Oxydulhydrat erhält man es durch Fällung seiner Salze mit kaustischen Alkalien, als einen grünlich-weißen Niederschlag, der sich aber schnell unter fortwährender Veränderung der Farbe, in rostbraunes Oxydhydrat umwandelt. An Schwefelsäure gebunden erhält man das Eisenoxydul leicht durch Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure. Es ist eine starke Salzbasis und bildet zahlreiche Salze, die in wasserfreiem Zustand weiß, in wasserhaltigem hellgrün sind.

Eisenoxyd $Fe_2 O_3$ = 80 oder 1000, in 100 Th. 70 Fe und 30 O. Es bildet die Mehrzahl der wichtigsten Eisenerze (v. S. 216). Das wasserfreie Oxyd ist künstlich dargestellt, ein mehr oder weniger rothes Pulver. Das in der Natur vorkommende (Eisenglanz), bildet dagegen häufig sehr schöne eisenschwarze Krystalle, die mitunter mit den prächtigsten Farben angelaufen sind. Als Hydrat ist es ein rothbraunes Pulver, das beim Glühen leicht sein Wasser verliert. Das Eisenoxyd bildet ebenfalls Salze, ist aber eine viel schwächere Basis als das Oxydul. Bei sehr hoher Temperatur verliert es Sauerstoff und verwandelt sich in Eisenoxyd-oxydul Fe O + $Fe_2 O_3$ einem magnetischen Pulver, das mit dem Magneteisenstein und dem Eisenhammerschlag gleiche Zusammensetzung hat. Es ist ebenso wie das geglühte Oxyd in Säuren schwer löslich. Mit 1 Aeq. Wasser bildet das Oxyd-oxydul ein schwarzes Hydrat. Das Eisenoxyd wird durch Glühen von metallischem Eisen, von salpetersaurem Eisenoxyd und von Eisenoxydhydrat, welches letztere sich aus den Lösungen seiner Salze durch Alkalien mit einem wechselnden Wassergehalt leicht niederschlägt, erhalten.

Eisensäure Fe O_3 = 52 oder 650. Man kennt dieselbe nur in Verbindung mit Basen, namentlich mit Kali. Sie bildet sich entweder durch Schmelzen von Eisenoxyd oder Eisenfeile mit Salpeter, oder durch Einleiten von Chlor in Kalilauge, in welcher Eisenoxydhydrat suspendirt ist. Das eisensaure Kali löst sich in Wasser mit tiefrother Farbe auf. An der Luft zersetzt sich seine Lösung bald in Sauerstoff und niederfallendes Eisenoxydhydrat. Ammoniaksalze, Säuren, Alkohol, so wie andere organische Stoffe zersetzen sie augenblicklich; Schwefelwasserstoff färbt die Lösung grün.

Eisen und Schwefel bilden zahlreiche Verbindungen zusammen, die wichtigsten sind: Einfach Schwefeleisen, Eisensulfid = Fe S. Es findet sich mit andern Schwefelmetallen verbunden in dem Buntkupfererz, Magnetkies u. s. w. Man erhält es leicht durch Zusammenreiben oder Erhitzen von Eisen mit Schwefel, ebenso durch Fällen der Eisensalzlösungen mittelst Schwefelammonium. Auf trockenem Wege dargestellt, ist es hell weißgelb, metallglänzend; das auf nassem Wege bereitete ist schwarz. Es oxydirt sich

sehr schnell an der Luft und erhitzt sich dabei so stark, daß es häufig die Ursache der Selbstentzündung von Stein- und Braunkohlen ist. Mit verdünnten Säuren übergossen, entwickelt es Schwefelwasserstoff (vergl. S. 87). In den Laboratorien stellt man diese Verbindung durch Zusammenschmelzen von 3 Th. Eisenfeile mit 2 Th. gepulvertem Schwefel in bedeckten Tiegeln dar. Das dem Eisenoxyd entsprechende Anderthalb-Eisensulfid $Fe_2 S_3$ findet sich ebenfalls nur selten allein in der Natur, mit Schwefelkupfer verbunden bildet es den Kupferkies. Dasselbe wird erhalten durch Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über erhitztes Eisenoxyd, als eine gelblich-graue Masse, die sich an der Luft leicht verändert. In der Glühhitze verliert es $^1/_3$ seines Schwefels. Wichtiger ist das Doppelt-Schwefeleisen $Fe S_2$, es bildet den in der Natur so sehr verbreiteten Schwefelkies; künstlich kann diese Verbindung aus dem einfachen Schwefeleisen durch Erhitzen desselben mit überschüssigem Schwefel erhalten werden. In verschlossenen Gefäßen stark erhitzt, destillirt die Hälfte seines Schwefels ab; an der Luft geröstet verbrennt dieser zu schwefliger Säure und es bleibet einfach Schwefeleisen zurück. Auch der Schwefelkies oxydirt sich in fein vertheiltem Zustand in feuchter Luft, unter starker Wärmeentwickelung; selbst unter Wasser zersetzt er sich auf Kosten der Bestandtheile des Wassers in Eisenoxydhydrat und Schwefelwasserstoff.

Haloidsalze.

Chloreisen. Das Chlor bildet mit dem Eisen ein Chlorür und ein Chlorid. Das Eisenchlorür FeCl ist eine weiße Masse, die sich in starker Hitze zu glänzenden Blättchen sublimiren läßt. Es entsteht durch Glühen von Eisen in Chlorwasserstoffsäuregas, oder mit Salmiak; im wasserhaltigen Zustand, durch Auflösen von Eisen in Salzsäure, aus welcher Lösung es mit 4 Aeq. Wasser mit blaß grüner Farbe krystallisirt. Das Eisenchlorid $Fe_2 Cl_3$ entsteht unter Feuererscheinung, beim Erhitzen von Eisen in Chlorgas und bildet eine in tafelförmigen Krystallen sublimirende, halbmetallisch-glänzende, zerfließliche Masse. In Lösung erhält man es durch Auflösen von Eisenoxyd in Salzsäure, oder von Eisen in Königswasser. Die Lösung ist röthlichgelb bis dunkelbraun und zersetzt sich leicht beim Abdampfen, indem sich Eisenoxyd ausscheidet. Aus der concentrirten Lösung krystallisirt es mit 5 oder 12 Aeq. Wasser in rothen tafelförmigen Krystallen.

Cyaneisen. Das Cyan bildet mit dem Eisen ein Cyanür und ein Cyanid, die aber für sich bis jetzt nicht darstellbar sind, wohl aber die Verbindung beider das Eisencyanürcyanid $3 FeCy + 2 Fe_2 Cy_3 + 9 HO = 511$ oder 6387,5, welche unter den Namen Berliner- oder Pariserblau bekannt ist und die in der Färberei eine ausgezeichnete Anwendung findet. In reinem Zustand ist dasselbe ein tiefblauer amorpher Niederschlag, der zu porösen Stücken eintrocknet, welche auf der Oberfläche kupferfarbigen Metallglanz zeigen; es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und in verdünnten Säuren. Concentrirte Schwefel-

säure löst es zu einer weißen schleimigen Masse auf, aus der sich beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändertes Berlinerblau niederschlägt; von conc. Salzsäure wird es zersetzt, ebenso von Alkalien, indem sie damit Eisenoxyd und eisenblausaure Salze liefern. In der Glühhitze wird es in Wasser, Cyanammonium, kohlensaures Ammoniak und Kohleneisen, welches letztere zurückbleibt, zerlegt. Am reinsten stellt man das Berlinerblau durch Fällen einer Lösung von Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz), mit einem Ueberschuß eines Eisenoxydsalzes und Auswaschen des Niederschlags dar. Im Großen wird es auch auf anderen weniger kostspieligen Wegen bereitet. Am häufigsten verfährt man so, daß man in einer Lösung von Blutlauge (s. Kaliumeisencyanür) so lange die Lösung eines an der Luft oxydirten Eisenvitriols und Alaunlösung zusetzt, als noch ein schmutzig blauer Niederschlag entsteht, und dann diesen Niederschlag so lange an der Luft mit frischem Wasser wäscht, bis er tief blau geworden ist. Die Blutlauge enthält neben Kaliumeisencyanür noch kohlensaures Kali, so daß sie neben Berlinerblau noch Eisenoxydhydrat aus der Lösung niederschlagen würde, wenn die Gegenwart des Alauns dies nicht verhinderte. Es schlägt sich aber dafür Thonerdehydrat aus dem Alaun nieder, das aber dem blauen Niederschlag an seiner Farbe nur wenig Eintrag thut. Die Veränderung des Niederschlags durch Waschen an der Luft beruht darauf, daß das Eisenoxydul des Eisenvitriols durch die Blutlauge als bleigraues Eisencyanür gefällt wird, welches sich an der Luft in dunkelblaues basisches Berlinerblau verwandelt. Die Bildung des neutralen und des diesem meist beigemengten basischen Berlinerblaues läßt sich durch folgende Gleichungen übersichtlich machen. $3\,(2\,K\,Cy\,.\,Fe\,Cy) + 2\,(Fe_2\,O_3\,.\,3\,SO_3) = 6\,(KO\,.\,SO_3) + 3\,Fe\,Cy\,.\,2\,Fe_2\,Cy_3$; und $2\,K\,Cy\,.\,Fe\,Cy + Fe\,O\,.\,S\,O_3 = 2\,KO\,.\,SO_3 + 3\,Fe\,Cy$; und $9\,Fe\,Cy + 3\,O = 3\,Fe\,Cy\,.\,2\,Fe_2\,Cy_3 + Fe_2\,O_3$. Diese Niederschläge sind jedoch selten so rein wie es die Formeln hier ausdrücken, sondern sie enthalten meist noch Kaliumeisencyanür. Dies ist namentlich der Fall, wenn kein Ueberschuß des Eisensalzes bei der Füllung zugegen war. Diese kaliumhaltigen Verbindungen sind in reinem Wasser löslich und lassen sich daher leicht auswaschen.

Kaliumeisencyanür (blausaures Eisenkali, Blutlaugensalz) $2\,K\,Cy\,.\,Fe\,Cy + 3\,HO$. Dasselbe bildet große gelbe durchsichtige quadratische, säulen- oder tafelförmige Krystalle, löst sich leicht in Wasser; die Lösung reagirt neutral und schmeckt bitter süßlich salzig. Es ist luftbeständig, verliert aber schon in geringer Wärme sein Wasser vollständig; in der Glühhitze schmilzt es unter Zersetzung in Cyankalium und Kohleneisen. Durch starke Säuren wird es ebenfalls zersetzt. Da das Cyaneisen, ähnlich wie mit dem Cyankalium, auch mit den andern Cyanmetallen Doppelverbindungen eingeht, so giebt seine Lösung mit den meisten Metallsalzen charakteristische Niederschläge, weßhalb es ein geschätztes Reagens ist. Man stellt das Kaliumeisencyanür wegen seiner Anwendung in der Färberei, fabrikmäßig da-

durch dar, daß man Potasche in eisernen Kesseln, welche in einem Flammofen bis zum Erweichen der Potasche erhitzt werden, mit Thierkohle, namentlich verkohltem Blut, Horn, Leder, oder Fleisch, denen etwas Eisenfeilspähne zugesetzt sind, längere Zeit zusammen schmilzt. Hierbei wird das Kali zu Kalium unter Entweichen von Kohlenoxydgas reducirt, während der Stickstoff der Thierkohle bei der Gegenwart des Kaliums, mit dem Kohlenstoff Cyan bildet, welches mit dem Kalium Cyankalium liefert. Dann löst man die geschmolzene Masse in eisernen Kesseln in kochendem Wasser auf. Wobei Wasserstoff entweicht, indem das Eisen einen Theil des Cyankaliums zerlegt und Cyaneisen bildet, während das hierdurch frei werdende Kalium das Wasser zerlegt und sich zu Kali oxydirt. $KCy + Fe + HO = FeCy + KO + H$. Das hierdurch gebildete Eisencyanür vereinigt sich mit 2 Aeq. Cyankalium und liefert Kaliumeisencyanür, welches durch Abdampfen und Krystallisiren der Lauge, erhalten wird. — Leitet man durch die Lösung dieses Salzes Chlorgas, so wird das Eisencyanür in Cyanid umgewandelt $2(2KCy.FeCy) + Cl = 3KCy.Fe_2Cy_3 + KCl$ und es krystallisiren beim Verdunsten wasserfreie rubinrothe rhombische Säulen von Kaliumeisencyanid $= 3KCy.Fe_2Cy_3$ heraus. Es bildet ähnlich dem Kaliumeisencyanür mit andern Cyanmetallen eine Reihe von Doppelverbindungen, und wird ebenfalls als Reagens benutzt. Aus den Eisenoxydulsalzen schlägt es Berlinerblau nieder.

Wasserstoffeisencyanür (Eisencyanür-Cyanwasserstoffsäure, Eisenblausäure) $2HCy.FeCy$. Es ist hier noch dieser Verbindung zu erwähnen, welche entsteht, wenn man Bleieisencyanür in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Aus der von gebildetem Schwefelblei abfiltrirten Lösung, erhält man beim Verdunsten derselben, bei Abschluß der Luft, eine saure krystallinische weiße Masse, die sich leicht in Wasser löst, und mit Basen Doppelcyanüre erzeugt. An der Luft scheidet sich aus ihrer Auflösung Berlinerblau ab. Eine analoge Wasserstoff-Verbindung bildet das Eisencyanid.

Sauerstoffsalze.

Schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol, grüner Vitriol) $FeO.SO_3 + 7HO = 139$ oder 1737. Der Eisenvitriol findet sich nicht selten als secundäres Gebilde verschiedener Schwefelmetalle, namentlich des Schwefelkieses, in Grubenwässern gelöst; auch bildet der Schwefelkies das gewöhnlichste Material zur künstlichen Bereitung des Eisenvitriols. Man röstet den gewaschenen Schwefelkies langsam an der Luft durch, und läßt ihn längere Zeit an der Luft verwittern. Hatte der Schwefelkies zur Darstellung von Schwefel gedient, so behandelt man die bei der Destillation übrig bleibenden sog. Schwefelbrände von Einfach-Schwefeleisen ebenso, und laugt sie später mit Wasser aus, den Rückstand röstet man abermals und setzt dies so lange fort, bis sich aus den gerösteten Bränden kein Eisenvitriol mehr auslaugen läßt. Einen un-

reinen Eisenvitriol erhält man auch aus der Mutterlauge des Alauns (vergl. S. 203). Rein erhält man ihn durch Auflösen von Eisenabfällen in verdünnter Schwefelsäure; aus der bei gelinder Wärme eingedampften sauren Lauge, krystallisirt der Eisenvitriol als ein blaßblaugrünes Salz, in Gestalt schiefer rhombischer Prismen, er hat einen tintenartigen zusammenziehenden Geschmack, verwittert langsam an der Luft und geht, indem er gelb wird, oberflächlich in basisches Oxydsalz über. In der Hitze verliert er sein Krystallwasser und wird weiß, bei Glühhitze zersetzt er sich in Schwefelsäure, schweflige Säure und Eisenoxyd (vgl. S. 80). Das Oxydsalz $Fe_2O_3 . 3SO_3$ ist eine nicht krystallisirende weiße in Wasser mit rothgelber Farbe lösliche Masse. Das Eisenoxyd bildet mit der Schwefelsäure außer dem erwähnten noch mehrere basische Salze, so ist der ockerige Niederschlag, welcher sich aus einer Eisenvitriollösung beim Stehen an der Luft niederschlägt, fünffach basisch schwefelsaures Eisenoxyd $Fe_2O_3 . 3SO_3 + 5Fe_2O_3$. Der Eisenvitriol hat eine sehr ausgedehnte Anwendung, namentlich in der Färberei.

Kohlensaures Eisenoxydul (Spatheisenstein) $FeO . CO_2 = 58$ oder 725. Künstlich kann man diese Verbindung bis jetzt nur als Hydrat erhalten; sie kommt aber in der Natur in großer Menge als sog. Spatheisenstein wasserfrei vor. Derselbe krystallisirt in durchscheinenden graugelben Rhomboëdern. Das Hydrat dieses Salzes bildet einen grünlich weißen flockigen Niederschlag, der sich nicht ohne theilweise Oxydation auswaschen läßt. An der Luft geht er bald ganz in Eisenoxydhydrat über. Versetzt man den frischen Niederschlag mit einer concentrirten Zuckerlösung, so läßt er sich ohne besondere Oxydation damit eintrocknen. Kohlensäurehaltige Wasser lösen dieses Salz oft in ziemlicher Menge auf (Stahlwasser) und besitzen dann den eigenthümlichen Geschmack der Eisensalze. An der Luft werden sie bald zersetzt und lassen das Eisen als Oxydhydrat fallen.

Kennzeichen der Eisensalze.

In den Lösungen der Eisenoxydulsalze erzeugen kaustische Alkalien und Ammoniak, einen blaßschmutzig grünen Niederschlag, der an der Luft schnell dunkler wird und allmälig durch Oxydation in rothbraunes Eisenoxydhydrat übergeht; die Gegenwart von viel Ammoniaksalz oder freiem Ammoniak hindert die Fällung, und es setzt sich erst beim Stehen aus der grünlichen Flüssigkeit, Eisenoxydhydrat ab. Schwefelwasserstoff fällt ihre sauren Lösungen nicht, Schwefelammonium aber fällt schwarzes Schwefeleisen. Kaliumeisencyanür erzeugt darin einen blauweißen Niederschlag, der an der Luft dunkelblau wird. Kaliumeisencyanür fällt sie gleich dunkelblau. Phosphorsaures Natron giebt darin einen weißen an der Luft ebenfalls blau werdenden Niederschlag. Galläpfeltinctur färbt die reinen Oxydulsalze anfangs gar nicht, nach einiger Zeit wird jedoch die Flüssigkeit blauschwarz. Die Lösungen der Eisenoxydsalze geben mit den kaustischen Alkalien und Ammoniak einen rothbraunen

flockigen Niederschlag. Schwefelwasserstoff reducirt sie, unter Abscheidung von Schwefel, zu Oxydulsalzen; Schwefelammonium fällt sie ebenfalls schwarz, Kaliumeisencyanür blau, Kaliumeisencyanid gar nicht. Galläpfeltinctur fällt sie blauschwarz. Schwefelcyankalium färbt sie tief blutroth. Die Gegenwart nichtflüchtiger organischer Stoffe, als Weinsäure, Zucker u. s. w. hindert die Fällungen durch Alkalien. Vor dem Löthrohr färben die Eisensalze die Boraxperle in der Oxydationsflamme dunkelroth, in der Reduktionsflamme bouteillengrün, welche Färbung beim Erkalten mehr verschwindet.

Das Eisen und die meisten seiner Verbindungen sind schon sehr lange bekannt. In regulinischem Zustand hat man es jedoch erst viel später als das Kupfer und mehrere andere Metalle dargestellt. Der Eisenvitriol wurde schon im 13. Jahrhundert durch A. v. Bollstädt beschrieben, und schon Basilius Valentinus lehrte 200 Jahre später seine Darstellung aus Schwefelkies. Das Berlinerblau und das Blutlaugensalz entdeckte zu Anfang des vorigen Jahrhunderts der Fabrikant Diesbach zu Berlin; seine chemische Natur wurde aber erst durch Scheele und Berzelius ermittelt.

Mangan

Manganium $Mn = 27{,}6$ oder 345.

Das Mangan ist ein fast steter Begleiter des Eisens und findet sich deßhalb ebenfalls sehr verbreitet, doch kommt es in viel geringerer Menge als das Eisen in der Natur vor; und zwar nie gediegen, sondern fast nur oxydirt. Das Mangan hat man bis jetzt nur in kohlenhaltigem Zustand, durch Reduktion eines seiner Oxyde im Kohlentiegel, bei dem heftigsten Gebläsefeuer dargestellt. In diesem Zustand bildet es ein grauweißes, wenig glänzendes sprödes Metall, von 8 spec. Gew.; es ist höchst schwer schmelzbar. An der Luft oxydirt es sich bald, schneller noch in Berührung mit Wasser, das es selbst in der Kälte unter Wasserstoffentwickelung zersetzt, während es zu einem grünschwarzen Pulver zerfällt.

Mangan und Sauerstoff. Das Mangan bildet mit dem Sauerstoff 5 Oxydationsstufen, in denen sich die Sauerstoffmengen wie 2 : 3 : 4 : 6 und 7 verhalten. Außerdem sind noch Doppelverbindungen dieser einzelnen Oxydationsstufen bekannt: 1) Manganoxydul $Mn\,O = 35{,}6$ oder 445. Dasselbe entsteht durch Oxydation des Metalls unter Wasser, oder durch Glühen des kohlensauren Manganoxyduls bei Abschluß der Luft, oder in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas; an Säuren gebunden, durch Einwirkung starker Säuren auf die höheren Oxyde des Mangans. Es ist ein graugrünes Pulver, das an der Luft erhitzt zu braunem Oxyduloxyd verbrennt. Als Hydrat aus

seinen Salzen niedergeschlagen ist es weiß, wird aber durch Sauerstoffaufnahme schnell dunkelbraun, es ist von sämmtlichen hierher gehörigen Oxyden die stärkste Salzbasis. 2) Manganoxyd $Mn_2O_3 = 79$ oder 990. Dasselbe kommt in der Natur sowohl wasserfrei als wasserhaltig vor, in ersterem Zustand bildet es den Braunit, mit Wasser den Manganit und den Psilomelan (Hartmanganerz). Künstlich erhält man es durch heftiges Glühen des gepulverten Braunsteins (Mangansuperoxyd). Es ist braunschwarz, als Hydrat rothbraun. Das Manganoxyd ist der Thonerde und dem Eisenoxyd isomorph und nur eine schwache Basis. Manganoxydulocyd $MnO \cdot Mn_2O_3$ findet sich ebenfalls im Mineralreich und heißt Hausmannit; künstlich durch schwaches Glühen des Braunsteins oder des kohlensauren Manganoxyduls an der Luft dargestellt, ist es ein braunes Pulver. 3) Mangansuperoxyd (Braunstein, Graubraunsteinerz, Pyrolusit) MnO_2 bildet schöne große eisenschwarze Krystalle; es wird in großer Menge bergmännisch gewonnen, und hat eine ausgebreitete Anwendung in der chemischen Industrie. Auch kommt in der Natur das Hydrat desselben vor. In reinem Zustand enthält es 36,64% Sauerstoff, von dem es leicht einen Theil abgibt, auf welcher Eigenschaft sich seine vorzüglichsten Anwendungen basiren. Künstlich kann man das Hydrat desselben erhalten, wenn man das Manganoxydulocyd mit Salpetersäure behandelt, ebenso bildet es sich durch Behandlung des mangansauren Kalis mit heißem Wasser. 4) Mangansäure MnO_3 bildet sich durch Zusammenschmelzen von Kalihydrat mit fein gepulvertem Braunstein und Auflösen der geschmolzenen Masse (mineralisches Chamäleon) in Wasser. Die Lösung ist anfangs tiefgrün, geht aber an der Luft schnell durch blau, violett und purpur in roth über. Die grüne Lösung enthält mangansaures Kali, welches man durch Abdampfen unter der Luftpumpe, in schönen grünen Krystallen von der Form des schwefelsauren Kali's erhalten kann. Isolirt hat man sie bis jetzt, wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit, noch nicht dargestellt. 5) Uebermangansäure Mn_2O_7. Diese bildet sich aus der Mangansäure durch Oxydation an der Luft. Die rothe Lösung des mineralischen Chamäleons enthält übermangansaures Kali, das durch Abdampfen als rothschwarze Krystalle erhalten werden kann; sie ist isomorph der Ueberchlorsäure. Ihre Bildung aus der Mangansäure ist fast augenblicklich vollendet durch Zusatz von einer Säure, wobei sich stets Mangansuperoxyd abscheidet. Am besten bildet sie sich durch Eintragen von Braunstein in ein geschmolzenes Gemenge von chlorsaurem Kali und Kalihydrat. Aus dem übermangansauren Baryt, der durch Glühen von Braunstein mit salpetersauren Baryt und Ueberführen des gebildeten mangansauren Baryts mittelst Salpetersäure in übermangansauren Baryt, entsteht, kann die Säure bei gehöriger Vorsicht mittelst verdünnter Schwefelsäure abgeschieden werden. Sie bildet auf diese Weise eine prächtige tiefrothe Flüssigkeit, die aber nicht concentrirt werden kann, da sie sich sehr leicht zersetzt, was durch Erwärmen und durch Gegenwart organischer Stoffe noch sehr unterstützt wird.

Mangan und Schwefel. Dieſe beiden Elemente bilden eine Verbindung, das Manganſulfür MnS, zuſammen, die nur ſelten in der Natur als ein eiſenſchwarzes metallglänzendes Mineral, Manganglanz, vorkommt. Dieſe Verbindung entſteht auch durch Glühen von Schwefel mit Braunſtein, oder als ein fleiſchrother ſich leicht oxydirender Niederſchlag, durch Fällen einer Manganoxydullöſung mittelſt Schwefelammonium oder des neutralen eſſigſauren Manganoxyduls mittelſt Schwefelwaſſerſtoff.

Haloidſalze.

Manganchlorür Mn Cl + 4 HO. Es bildet blaß rosenrothe tafelförmige Kryſtalle, ſchmeckt zuſammenziehend bitter und iſt zerfließlich. In der Wärme verliert es das Waſſer und kann bei Abſchluß der Luft auf dieſem Weg als waſſerfreies Chlorür erhalten werden. Es entſteht als Nebenprodukt bei der Darſtellung des Chlors aus Salzſäure mittelſt Braunſtein. Löst man den Braunſtein in kalter Salzſäure auf, ſo entſteht Manganchlorid, welches ſich aber ſchon beim Erwärmen in Chlorür umwandelt. Es wird in der Färberei, namentlich in der Kattundruckerei ſowie zur Reinigung des Leuchtgaſes angewandt.

Sauerſtoffſalze.

Schwefelſaures Manganoxydul MnO . SO_3 + HO. Daſſelbe bildet je nach der Temperatur, bei welcher es kryſtalliſirt, mit verſchiedenen Mengen Waſſer, entweder ſchiefe rhombiſche oder rhomboidiſche, blaß roſenrothe Kryſtalle, die aber an der Luft (ohne Oxydation) leicht verwittern. Es wird ebenfalls als Nebenprodukt bei der Chlorbereitung (aus dem Gemenge von Braunſtein, Kochſalz, Schwefelſäure und Waſſer) erhalten. Es dient ebenfalls zur Reinigung des Leuchtgaſes.

Kohlenſaures Manganoxydul MnO . CO_2. Kommt waſſerfrei als Manganſpath vor. Das künſtlich durch Niederſchlagen des ſchwefelſauren Manganoxyduls mit kohlenſaurem Natron erhaltene (waſſerhaltige) Salz enthält nach dem Trocknen meiſt Spuren von Manganoxydhydrat.

Kennzeichen der Manganſalze.

Es kommen faſt nur Oxydulſalze vor; dieſelben ſind farblos oder blaß roſenroth. Kauſtiſche Alkalien und Ammoniak erzeugen darin einen weißen, an der Luft ſchnell braun werdenden Niederſchlag. Die Fällung durch Ammoniak iſt namentlich bei Gegenwart eines Ueberſchuſſes von Ammoniakſalzen gerade ſo wie beim Eiſenoxydul, unvollſtändig. Kohlenſaure Alkalien geben einen weißen, Kaliumeiſencyanür einen ſchmutzig roſenrothen, Kaliumeiſencyanid einen braunen und Schwefelammonium einen fleiſchfarbenen Niederſchlag. Schwefel-

wasserstoff fällt die saure Lösung der Manganoxydulsalze nicht. Vor dem Löthrohr auf Platinblech mit Soda zusammengeschmolzen, geben sie eine blaugrüne Masse; die Borax- oder Phosphorsalzperle färben sie in der äußeren Flamme (der Oxydationsflamme) violett, ebenso auch die Glasflüsse. Auch der Amethyst ist durch Manganoxyd gefärbt.

Das Mangan wurde zuerst von Keim, Winterl, Scheele und Bergmann als ein eigenthümliches Metall erkannt, aber erst von Gahn regulinisch dargestellt. Da mehrere seiner Oxyde Aehnlichkeit mit dem Magneteisenstein haben, so wurde dessen Namen falscher Weise auch auf diese Erze übertragen, und so kam es, daß sein Namen von der zauberischen Eigenschaft des Magneteisensteins, das Eisen anzuziehen, (von μαγγανον, Zaubermittel) abgeleitet ist, (vergl. Magnesium S. 201). Um die Untersuchung der höheren Oxydationsstufen des Mangans haben sich Edwards, Chevillot, Forchhammer Fromherz, Unverdorben und namentlich Mitscherlich Verdienste erworben.

Kobalt

Cobaltum Co = 29,5 oder 369.

Es ist nicht sehr häufig und kommt gewöhnlich an Arsenik und Schwefel gebunden in Begleitung und Verbindung mit ähnlich zusammengesetzten Nickel- oder Eisenerzen in der Natur vor; die vorzüglichsten Kobalterze sind: der Arsenikkobalt oder Speißkobalt und der Glanzkobalt (Arsenikkobalt mit Schwefelkobalt) sowie die aus diesen durch Oxydation hervorgegangenen sekundären Mineralien, als: Erdkobalt, Kobaltblüthe u. s. w.

Das Kobalt bildet im regulinischen Zustand ein hartes, etwas sprödes, stahlgraues, sehr politurfähiges Metall von 8,5 spec. Gew., es ist etwas strengflüssiger als Roheisen und schwach magnetisch. An der Luft erhält es sich blank, in der Hitze oxydirt es sich dagegen, von verdünnten Säuren wird es langsam mit rother Farbe aufgelöst. Das Metall stellt man durch Reduktion seines Oxyds mittelst Wasserstoffgas, zunächst als metallisches Pulver, dar und schmilzt dieses in einem starken Gebläsefeuer, in einem Thontiegel, unter einer Decke eines bleifreien Glases.

Kobalt und Sauerstoff. Es sind zwei Verbindungen beider bekannt. Das Kobaltoxydul CoO ist ein olivengrünes Pulver, das an der Luft allmälig braun wird, indem es sich in Oxyduloxyd verwandelt. Als Hydrat CoO . HO aus einer Lösung eines Kobaltoxydulsalzes, in der Siedhitze, mittelst kaustischem Kali niedergeschlagen, bildet es einen rosenrothen Niederschlag, der bei Abschluß der Luft geglüht, wasserfreies Oxydul zurückläßt. Es ist eine

Salzbasis und bildet rothe Salze. Das Kobaltoxyd Co_2O_3 erhält man als Hydrat $Co_2O_3 . 2HO$ durch Digestion des Oxydulhydrats mit unterchlorigsaurem Natron. Erhitzt man das Oxydhydrat schwach, so verliert es das Wasser und bildet braunes wasserfreies Oxyd; bei stärkerem Erhitzen verliert es Sauerstoff und verwandelt sich in Oxyduloxyd, von der Zusammensetzung $4 CoO . Co_2O_3$. Dieses ist unlöslich in Schwefelsäure und Salpetersäure, von Salzsäure wird es zersetzt und gelöst. Das Oxyd ist nur in Essigsäure mit blauer Farbe löslich, alle andern Säuren verwandeln es bei dem Auflösen in Oxydul. Viele Chemiker betrachten das Oxyd als ein Superoxyd und nennen dem entsprechend das Oxydul, Oxyd.

Ein unreines Gemenge dieser beiden Oxyde wird durch Rösten der Kobalterze dargestellt und kommt gewöhnlich schon mit Sand versetzt unter dem Namen Zaffer oder Safflor in den Handel.

Haloidsalze.

Chlorkobalt $CoCl$. Es bildet sich leicht beim Auflösen des Metalls oder eines der Oxyde in Salzsäure; es krystallisirt mit Wasser verbunden in dunkelrothen Krystallen, die in der Wärme ihr Wasser verlieren und tiefgrünblau werden. Hierauf gründet sich die Anwendung dieser Lösung als sympathetische Dinte; die mit einer verdünnten Lösung dieses Salzes auf Papier geschriebenen unsichtbaren Schriftzüge werden beim Erwärmen des Papiers tiefblau, verschwinden aber durch Anziehen von Feuchtigkeit nach einiger Zeit wieder. Seine concentrirte Lösung ist blau, verdünnt aber roth.

Sauerstoffsalze.

Schwefelsaures Kobaltoxydul (Kobaltvitriol) $CoO . SO_3 + 7HO$. Dieses Salz dient in der Regel zur Darstellung der übrigen Kobaltverbindungen, da es leicht aus den gerösteten Kobalterzen darzustellen ist. Man vermengt die gut gerösteten Erze mit etwas Salpeter und geröstetem Eisenvitriol, und trägt das fein gepulverte Gemenge in das dreifache Gewicht schmelzendes saures schwefelsaures Kali, nach und nach ein, steigert die Temperatur, bis alle überschüssige Schwefelsäure entwichen ist und laugt die Masse nach dem Erkalten mit Wasser aus. In dem Rückstand bleibt alles Eisen, Nickel und Arsenik, als arseniksaures Eisenoxyd und Nickeloxydul und schwefelsaures Eisenoxydkali, während das schwefelsaure Kobaltoxydul, dem in der Regel nur geringe Mengen Kupfer- und Wismuthsalze beigemengt sind, ausgelaugt wird; diese letzteren Metalle beseitigt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Aus der Auflösung schlägt man dann in der Siedhitze mit Kalilauge das Kobalt als Oxydulhydrat nieder, wäscht den Niederschlag aus und löst ihn wieder in verdünnter Schwefelsäure. Es bildet rothe zwei- und eingliedrige, dem Eisenvitriol isomorphe Krystalle.

Smalte (**Kieselsaures Kalikobaltoxydul**). Die Eigenschaft der Kobaltoxyde, sich in Glasflüssen mit prächtig tiefblauer Farbe aufzulösen, hat man benützt zur Darstellung einer sehr haltbaren blauen Farbe, der Smalte, welche besonders zum Bläuen des Papiers, zu Schmelzfarben und selbst als Malerfarbe benutzt wird. Auf den Blaufarbenwerken schmilzt man die gut abgerösteten Kobalterze mit einem Glassatz aus Quarz und Potasche, in einem Glasofen, in gewöhnlichen Thonhäfen (s. S. 195) zusammen, die fremden Metalle, namentlich Nickel, Eisen und Kupfer bleiben, mit dem in den Erzen noch enthalten gewesenen Arsenik ungelöst verbunden, als eine geschmolzene spröde Metalllegirung (Speise) zurück. Sobald alles Kobaltoxyd aufgelöst ist, schöpft man die auf dem Glassatz befindliche Glasgalle ab, und gießt das Smalteglas in kaltes Wasser, wodurch es zu einer rissigen, fast schwarz aussehenden Masse erstarrt. Hierauf wird es gepocht, gemahlen und geschlämmt, durch das Schlämmen werden die kobaltoxydreicheren Theile (die Farbe), als schwerer, von den oxydärmeren (Eschel, Sumpfeschel) getrennt.

Die weitere Eigenschaft des Kobaltoxyduls, mit der Thonerde in der Hitze, eine tief blaue, und mit dem Zinkoxyd eine grüne Verbindung zu liefern, hat man ebenfalls zur Darstellung von zwei sehr haltbaren Farben, für die feine Oelmalerei benutzt. Das Leydner Blau (Kobaltblau) erhält man durch Vermischen einer Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul und eisenfreiem Alaun, Niederschlagen dieser Lösungen mittelst Potaschenlösung und Glühen des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlags. Setzt man der Kobaltlösung anstatt Alaun, Zinkvitriol zu und präcipitirt durch kohlensaures Kali, so wird dieser Niederschlag beim Glühen schön grün. Diese Farbe ist unter den Namen Riemannsches Grün, grüner Zinnober oder Kobaltgrün bekannt.

Kennzeichen der Kobaltsalze.

Sie sind pfirsichblüth- bis karmoisinroth, ihre Auflösung meist dunkelrosenroth, bei einigen in concentrirtem Zustand aber auch blau. Kaustische Alkalien schlagen aus ihnen blaues basisches Salz nieder, das durch Kochen in rosenrothes Oxydulhydrat übergeht, welches sich an der Luft allmälig grün färbt. Der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag, löst sich in einem Ueberschuß dieses Fällungsmittel mit röthlich brauner Farbe auf. War die Lösung sauer, oder enthielt die Lösung ein Ammoniaksalz, so bringt Ammoniak gar keine Fällung hervor; kohlensaure, phosphorsaure und oxalsaure Alkalien fällen sie pfirsichblüthroth. Schwefelwasserstoff schlägt aus den pflanzensauren Salzen, einen Theil des Metalls als schwarzes Schwefelkobalt nieder, nicht aber aus den sauren Lösungen anderer Kobaltsalze. Schwefelammonium fällt das Kobalt vollständig, doch ist der Niederschlag in einem Ueberschuß des Fällungsmittels in geringer Menge mit brauner Farbe löslich. Cyankalium fällt gelbes Kobaltcyanür, das sich in einem Ueberschuß wieder vollständig auflöst. Alle Kobaltverbindungen färben vor dem Löthrohr die Borax- oder Phosphorsalzperle tief

blau. Thonerde mit Kobaltlösung befeuchtet und geglüht wird ebenfalls blau. (v. S. 202.)

Das Kobalt wurde 1733 von Brandt entdeckt. Seine Oxyde sind besonders von Winkelblech und Beetz näher untersucht worden. Die älteste Anwendung ist die zu Smalte, welche man schon 1575 in Sachsen anfing, fabrikmäßig darzustellen. Das Leydnerblau wurde von Thénard entdeckt, nach welchem es wohl auch den Namen Thénardblau führt. Der Name Kobalt ist wahrscheinlich aus dem böhmischen kowalty (erzhaltig), oder von Kobold abgeleitet.

Nickel

Nicolum Ni = 29,6 oder 370.

Dasselbe kommt ebenfalls nicht sehr verbreitet vor und findet sich fast stets mit dem Kobalt vergesellschaftet. Im regulinischen Zustand findet es sich in geringer Menge im Meteoreisen, sonst meistens in Verbindung mit Arsenik, Schwefelantimon und Wismuth. Das wichtigste Nickelerz ist der Kupfernickel (Arseniknickel, NiAs, mit geringen Mengen Kobalt, Eisen und Kupfer), weniger häufig sind der Plakodin Ni_2As und das Arseniknickel $NiAs_2$, der Haarkies NiS_2, der Nickelantimonglanz und der Nickelwismuthglanz, sowie der Nickelocker (Nickelblüthe). In der neueren Zeit gehören hierhin aber auch noch einige Kupfer- und Eisenkiese, welche einen ganz geringen Nickelgehalt besitzen. In reinem Zustand wird es gerade so dargestellt, wie das Kobalt, doch ist es noch strengflüssiger, als dieses, und deßhalb nur schwierig in vollständig dichtem geflossenen Zustand zu erhalten. Es ist von etwas graulicher silberweißer Farbe, sehr politurfähig, geschmeidig und steht in Hinsicht seiner magnetischen Eigenschaften zwischen dem Eisen und Kobalt; sein spec. Gew. ist 8,6 bis 9,0. An der Luft bleibt es unverändert; beim Erhitzen läuft es bunt an und oxydirt sich oberflächlich. In verdünnter Schwefel- oder Salzsäure löst es sich, unter schwacher Wasserstoffentwicklung, langsam auf, leicht dagegen in Salpetersäure. Die Nickelerze wurden noch im vorigen Jahrhundert bei dem Betriebe der Kobaltbergwerke als vollkommen werthlos auf die Halten geworfen, bis die Anwendung des Nickels zu einer immer mehr in Aufnahme kommenden weißen Metalllegirung aus Kupfer, Nickel und Zink (Argentan) den Nickelerzen und allen nickelhaltigen Hüttenprodukten einen hohen Werth verliehen hat.

Darstellung des käuflichen Nickels. Behufs der Argentanfabrikation stellt man das Nickel aus den genannten Materialien auf verschiedenen Wegen, mehr oder weniger, rein dar. Der reinere Kupfernickel und die reicheren nickelhaltigen Speisen, namentlich die Kobaltspeise der Blaufarbenwerke

(vergl. S. 236) werden gröblich gepulvert und bei mäßigem Feuer so lange auf der Sohle einer Muffel, oder dem Heerde eines Flammofens geröstet, als noch arsenige Säure entweicht. Hierbei wird nur ein Theil des Nickels in Nickeloxyd umgewandelt, während das übrige als Ni_4 As zurückbleibt. Um die geröstete Masse vollständig von Arsenik zu befreien, sind in Deutschland besonders zwei Verfahren üblich. 1) Man schmilzt sie mit 3 Th. Schwefel und etwas Potasche bei gelinder Hitze zusammen, pulvert die Masse und laugt sie in heißem Wasser aus; hierbei löst sich eine Verbindung von Schwefelkalium mit Schwefelarsenik auf, während Schwefelnickel zurückbleibt. Dieses löst man in gußeisernen Kesseln, in concentrirter Schwefelsäure auf, der man etwas Salpetersäure zusetzt. Aus der grünen Lösung schlägt man dann mittelst kohlensaurem Natron das Nickeloxydul als kohlensaures Salz nieder. Das aus diesem reducirte Metall enthält nur noch Spuren von Arsenik, aber alles in den Erzen enthalten gewesene Kupfer und Kobalt, sowie eine geringe Menge Eisen. Ist der Eisengehalt beträchtlich, so kann man ihn dadurch größtentheils abscheiden, daß man der Lösung der Oxyde, Salpeter, zusetzt und längere Zeit kocht, wodurch sich dasselbe als ein basisches Oxydsalz niederschlägt. 2) In andern Nickelfabriken schmilzt man die gerösteten Nickelerze oder Speisen mit einem Gemenge von Potasche oder Soda und Salpeter, wodurch sich schwefelsaures und arseniksaures Alkali bildet, welches durch Auflösen leicht von dem zurückbleibenden grünlichen Nickeloxyd getrennt werden kann. In Birmingham, wo man ungarische Nickelerze (unreinen Nickelglanz) verarbeitet, schmilzt man das Erz in einem Flammofen mit Kalkstein und Flußspath. Die Gangart der Erze verschlackt sich, und der größte Theil des Schwefels gibt mit dem Kalk Schwefelcalcium. Die beim Schmelzen fallende Speise wird gepocht, 12 Stunden lang geröstet und hierauf in Salzsäure, fast ohne Rückstand zu hinterlassen, aufgelöst; zu der verdünnten Lösung setzt man zunächst Kalkmilch und etwas Chlorkalk, wodurch Eisen und damit gleichzeitig der größte Theil des Arseniks niederfallen. Hierauf beseitigt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff alles Kupfer und die letzten Antheile von Arsenik, filtrirt ab, kocht und scheidet das Kobalt vom Nickel durch Zusatz von Chlorkalklösung, und schlägt dann aus der reinen Lösung das Nickel durch Kalkmilch vollends nieder. — Um das auf den verschiedenen Wegen erlangte Nickeloxyd zu reduciren, mengt man es mit etwas Kohlenpulver und glüht es in irdenen Tiegeln in einem Flammofen gehörig durch. Das reducirte Nickel wird hierbei als ein zusammengesinterter fester Metallschwamm (Regelnickel) erhalten.

Da das Nickel, behufs des Legirens, bei seiner Schwerschmelzbarkeit, sich nur in der Form von kleinen Stückchen eignet, so stellt man es jetzt meist in Form kleiner Würfel (Würfelnickel) dar, indem man nämlich das Oxyd fein mahlt und mit etwas Mehl zu einem Teig verknetet, diesen auswellt und in Form kleiner Würfel schneidet. Diese legt man nach dem Trocknen zwischen Kohlenpulver in große Tiegel ein und reducirt sie bei starker Glühhitze.

Bei der sich stets steigernden Nachfrage nach Nickel hat man in den letzten

Jahren angefangen, den sehr geringen Nickelgehalt mancher Eisen- und Kupferkiese, auf einem hüttenmännischen, dem Kupferhüttenprozeß sehr ähnlichen Wege auszubeuten, indem man die freien Erze, um ihren Erzgehalt zu concentriren, mit quarzigen Zuschlägen, in kleinen Gebläseschachtöfen niederschmilzt, und den hierbei fallenden Stein (geschmolzenes Erz) mehrere Male röstet und abermals niederschmilzt; diese Arbeit setzt man so lange fort, bis der größte Theil der fremden Metalle, namentlich das Eisen, verschlackt ist, alsdann schmilzt man die noch unreine Nickelspeise vor einem Gebläse, auf einem sog. Gaarherd, durch eine sehr oxydirende Schmelzung, mittelst Holzkohlen nieder. Diese Speise, welche aber immer noch mehrere Prozent Eisen enthält, wird dann, wie früher angegeben, weiter auf Nickel verarbeitet.

Nickel und Sauerstoff. Das Nickel hat, wie das Kobalt, zwei Oxydationsstufen, ein Oxydul und ein Oxyd. Das Nickeloxydul NiO bildet grauschwarze kleine Octaëder, oder ein dunkel grünlichgraues Pulver. Es entsteht durch Glühen seines Hydrats $NiO . HO$, das durch Fällung eines Nickeloxydulsalzes mittelst Kalilauge, als apfelgrüner Niederschlag erhalten wird. Das Nickeloxydul bildet mit den Säuren Salze. Das Nickeloxyd Ni_2O_3 bildet sich genau so, wie das ihm entsprechende Kobaltoxyd; es ist ein schwarzes Pulver, das sich ganz wie ein Superoxyd verhält. Mit Säuren entwickelt es Sauerstoff, und verwandelt sich in Oxydulsalze; in Ammoniak löst es sich unter Entwicklung von Stickstoff, zu Nickeloxydul-Ammoniak auf.

Salze.

Das Chlornickel $NiCl$ bildet goldgelbe sublimirbare Schüppchen, die sich in Wasser langsam mit grüner Farbe auflösen, aus welcher Lösung es mit 10 Aeq. Wasser als ein zerfließliches Salz krystallisirt erhalten werden kann. Das salpetersaure Nickeloxydul enthält 6 Aeq. Wasser, ist schön smaragdgrün, aber ebenfalls zerfließlich. Das schwefelsaure Nickeloxydul, Nickelvitriol $NiO . SO_3 + 7 HO$ bildet schöne, große, grüne, leicht lösliche Krystalle, die an der Luft leicht verwittern.

Kennzeichen der Nickelsalze.

Sie sind im wasserfreien Zustand im Allgemeinen gelb, im wasserhaltigen smaragdgrün; in der Glühhitze werden sie zersetzt. Gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium verhalten sie sich genau, wie die Kobaltsalze; kaustische Alkalien schlagen dunkel apfelgrünes Oxydulhydrat daraus nieder; Ammoniak bewirkt dasselbe, löst aber, im Ueberschuß zugesetzt, das Oxydulhydrat mit violettblauer Farbe wieder auf, aus welcher Lösung es durch Zusatz von Kali wieder ausgefällt werden kann. Kohlensaure Alkalien fällen die Nickelsalze hell apfelgrün; der Niederschlag ist in kohlensaurem Ammoniak auflöslich. Phosphorsäure und oxalsaure Alkalien erzeugen ebenfalls einen apfelgrünen Niederschlag darin. Cyankalium fällt gelbgrünes Cyannickel, das sich in einem Ueberschuß

des Fällungsmittels leicht auflöst, aus dem es durch Säuren wieder abgeschieden werden kann; in einem Uebermaß von Salzsäure oder Schwefelsäure, besonders beim Erwärmen damit, ist das Cyannickel löslich. Vor dem Löthrohr färbt das Nickeloxydul die Borax- und Phosphorsalzperle röthlich gelb (ähnlich der Reaktion durch Eisenoxyd), bei größerem Zusatz in der Oxydationsflamme blut- bis hyacinthroth.

Das Nickel wurde 1751 von Cronstedt entdeckt und später von Bergmann genauer untersucht. Der Name ist vom verbreitetsten Nickelerz, von dem Kupfernickel abgeleitet, womit die sächsischen Bergleute das wie Kupfer aussehende, aber kein Kupfer enthaltende unsolide Erz, welches beim Schmelzen die andern Erze nur verdarb, in verächtlicher Weise bezeichneten.

Zink

Zincum Zn = 32,5 oder 406,6.

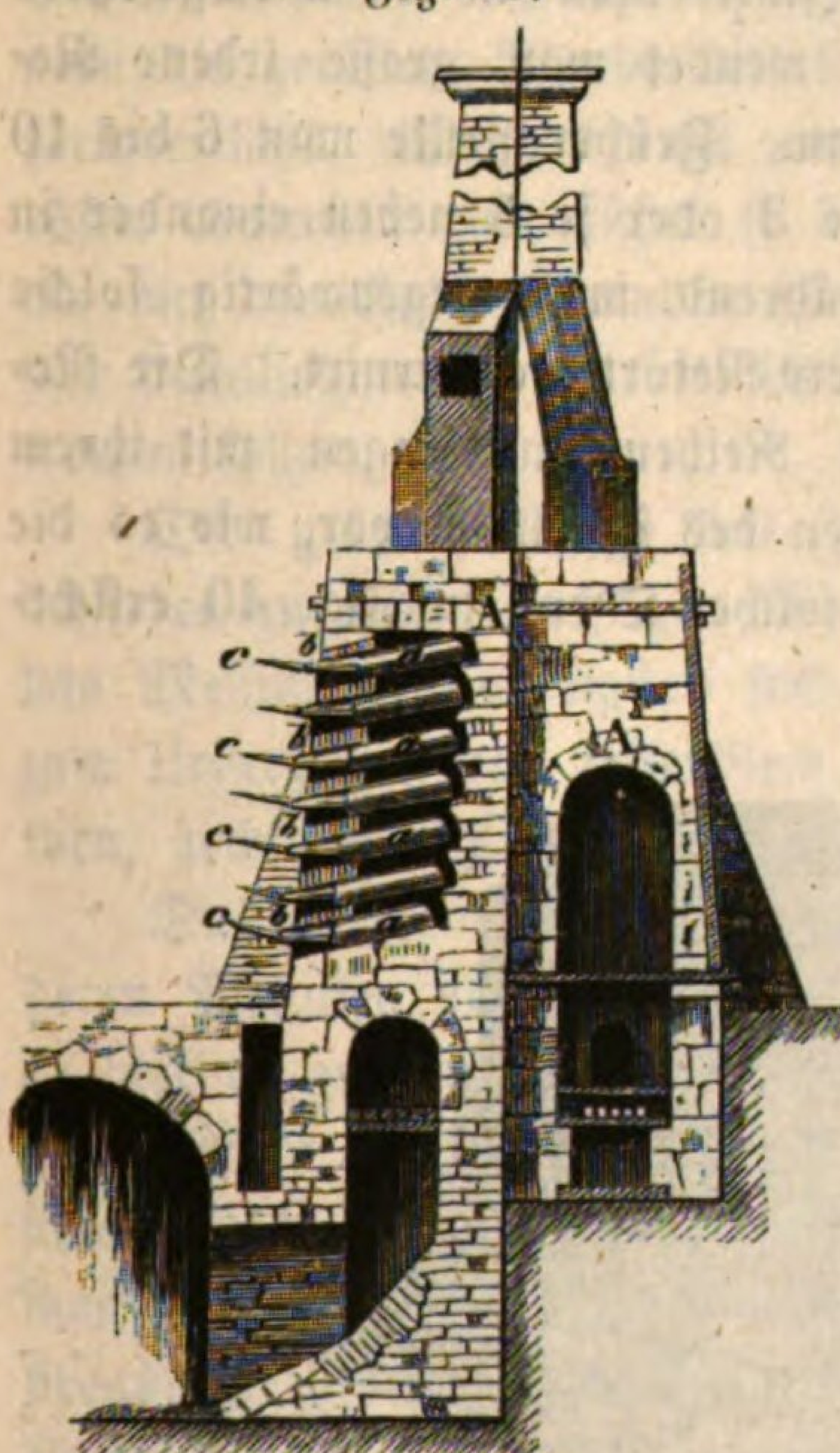
Das Zink findet sich in der Natur ziemlich verbreitet, aber niemals gediegen, sondern kommt im Mineralreich hauptsächlich als Schwefelzink (Blende), oder als kohlensaures Zinkoxyd (Galmei), oder als wasserhaltiges und wasserfreies kieselsaures Zinkoxyd (Kieselzinkerz und Wilhelmit) vor.

Das Zink ist bläulich weiß, hat, wie bekannt, auf der frischen Fläche lebhaften Metallglanz, groß krystallinisch blätterigen Bruch und krystallisirt bei geeigneter Behandlung in sechsseitigen Säulen. Je nachdem es gegossen, gehämmert oder gewalzt ist, variirt sein spec. Gew. von 6,8 bis 7,35. In der Kälte, sowie in einer 180° übersteigenden Hitze, ist es spröde und brüchig, dagegen bei 100° dehnbar, so daß es sich walzen und zu Draht ziehen läßt. Bei ungefähr 400° schmilzt es und verflüchtigt sich in der Weißglühhitze, so daß es bei Abschluß der Luft vollständig überdestillirt werden kann. An der Luft läuft es bald an und bedeckt sich mit einer hellgrauen Oxydschicht; beim Schmelzen überzieht es sich rasch mit einer dicken grauen Haut, einem Gemenge von Oxyd und Metall, in der Weißglühhitze entzündet es sich und verbrennt mit grünlicher rauchender Flamme zu Oxyd. Es löst sich fast in allen Säuren, selbst den verdünnten, sowie in der Lösung kochender Alkalien, oder in der Lösung von Cyankalium unter Wasserstoffentwicklung. Das Zink fällt selbst das Eisen aus dessen Lösungen, bei Abschluß der Luft, metallisch.

Metallurgie des Zinks. Früher wandte man für die hüttenmännische Gewinnung des Zinks allein den Galmei an, und begriff hierunter sowohl die kohlensauren, als die kieselsauren Zinkerze; später, als der Bedarf des Zinks sich außerordentlich steigerte, fing man an, auch die Blende zu verhütten, welche aber eine weitläufige Vorbereitung erfordert. Die Verfahrungsarten zum

Ausbringen des Zinks, weichen in den verschiedenen Ländern etwas von einander ab, so daß man das älteste Verfahren, das belgische, von dem englischen und von dem deutschen oder schlesischen unterscheidet; doch stimmen alle drei darin überein, daß man das Zink durch Destillation aus den Erzen gewinnt. In Belgien, in der Nähe von Aachen, unterscheidet man 2 Arten von Galmei, das Weißerz und das Rotherz: beide sind ein Gemenge von kohlensaurem Zinkoxyd mit Zinkoxydhydrat, Kieselerde, Thon, Wasser, und mehr oder weniger Eisenoxydhydrat. Diese Erze werden durch Schlämmen von dem anhängenden Thon befreit und dann in niedrigen konischen Schachtöfen schwach geröstet, hierbei erleiden sie einen Gewichtsverlust von ungefähr 25%, indem sie die Kohlensäure und das Wasser verlieren. Die gerösteten Erze werden alsdann gröblich gemahlen und mit $\frac{1}{2}$ Th. Steinkohlengries gemengt, und hierauf in thönernen Röhren der Destillation unterworfen. Die hierzu benutzten Oefen (Fig. 38) bestehen in der Regel aus je vier zusammen gekuppelten Oefen mit einem gemeinschaftlichen Schornstein, von denen jeder einzelne aus einem überwölbten vorn offenen Raum A besteht, welcher über der Feuerung B liegt, von der aus sich die Wärme durch mehrere Oeffnungen in dem Gewölbe A verbreitet. In A sind die röhrenförmigen Retorten a, in 6 bis 8 Reihen über einander in geneigter Lage so eingelegt, daß sie mit dem geschlossenen Ende auf den Vorsprüngen der Rückwand des Ofens aufliegen, während ihr vorderes offenes Ende von Eisenstäben getragen wird. Die zwischen den Mündungen der Röhren bleibenden Zwischenräume werden mit Backsteinen leicht vermauert. In jede dieser Röhren, welche ungefähr 3$\frac{1}{2}$ Fuß lang sind und 5 Zoll Durchmesser haben, werden, sobald der ganze Ofen warm ist, etwa 18 Kilog. der angegebenen Beschickung eingetragen, hierauf setzt man in die Oeffnungen der Retorten die konischen gußeisernen Vorstöße b. Sobald nun das Gemenge die erforderliche Temperatur in den Röhren erreicht hat, beginnt eine lebhafte Reduktion in denselben, deren richtigen Gang man nach der bläulichen Kohlenoxydgasflamme beurtheilt, die ununterbrochen aus den Oeffnungen der Vorstöße herausbrennt. Sobald diese Flammen heller werden und einen grünlichen Schein annehmen, beginnt die Destillation des Zinks, und man steckt nun noch die ebenfalls etwas konischen Blechröhren c auf die Vorstöße b. Nach 1$\frac{1}{2}$ bis zwei Stunden sind diese mit

Fig. 38.



einem Gemenge von Zink- und Zinkoxyd zum Theil erfüllt, sie werden darauf abgenommen und über einem eisernen Kasten ausgeklopft und ausgekratzt. Hierauf zieht man das Zink aus den Vorlagen b, in kleine eiserne Kellen heraus und gießt es in einzelne dicke Barren oder Tafeln. Dann steckt man die Blechröhren sofort wieder auf und wiederholt alle 2 Stunden diese Operationen, bis nach etwa 10 Stunden die Destillation beendet ist, so daß in 24 Stunden zwei Schmelzposten abdestillirt werden. Der Galmei liefert hierbei etwa nur 30% Zink, während 10% im Rückstand verbleiben. Das Zink ist noch unrein und wird deßhalb auf der Sohle eines wenig geneigten Heerdes bei mäßiger Hitze durchgeschmolzen, wobei alle Verunreinigungen, namentlich das eingeschlossene Zinkoxyd, zurückbleiben. In England führt man die Reduktion und Destillation in großen bedeckten Tiegeln aus. Der Zinkdampf entweicht durch eine Röhre, welche durch den Boden des Tiegels geht, worin er sich verdichtet und in Form von einzelnen Zinktropfen in ein untergesetztes eisernes Gefäß ansammelt. — In Schlesien wendet man große irdene Retorten von der in Fig. 39 dargestellten Form an. Früher stellte man 6 bis 10 solcher Retorten, je 3 oder je 5 neben einander in einen Ofen ein, während man gegenwärtig solche für 10 bis 20 kleinere Retorten construirt. Die Retorten bilden zwei Reihen und ragen mit ihrem Hals aus den Seiten des Ofens hervor, wie es die Außenansicht eines solchen Ofens in Fig. 40 ersichtlich macht, so daß sie mit ihrer Rückwand einander gegenüber stehen. Der Ofen ist flach überwölbt und hat in der Mitte eine tiefer liegende Feuerung, wodurch er einem langgestreckten Glasofen sehr ähnlich wird. Damit die Flamme sich gehörig in dem Ofen verbreitet, sind die meisten Oeffnungen o in dem Gewölbe, durch welche die Verbrennungsprodukte entweichen, seitlich angebracht. Durch Schließen und Oeffnen derselben kann der Zug im Ofen beliebig regulirt werden. Jede Retorte wird mit 35 Pf. geröstetem Galmei, und einem gleichen Volum (etwa 20 Pf.) Cinders (abgelöschte Coaksstückchen) und einem bestimmten Antheil Abstrich (Zinkoxyd mit Zink), durch die Oeffnung a beschickt

Fig. 39.

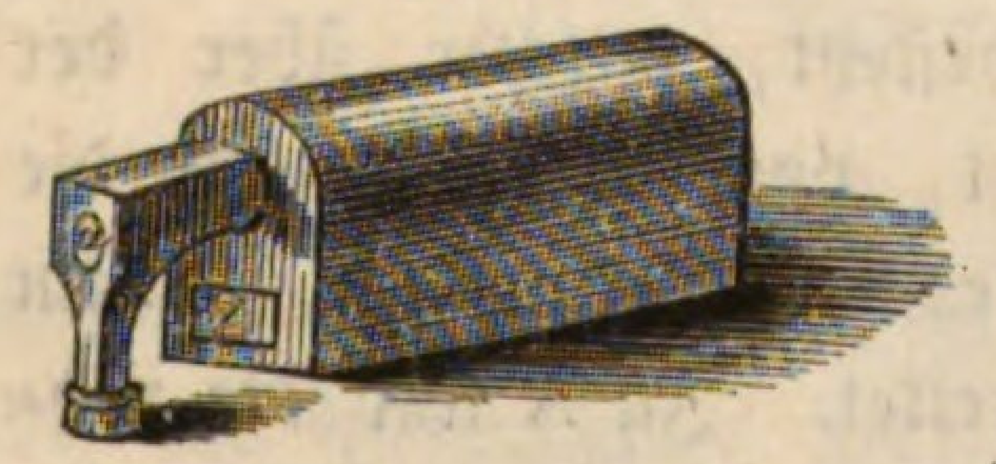
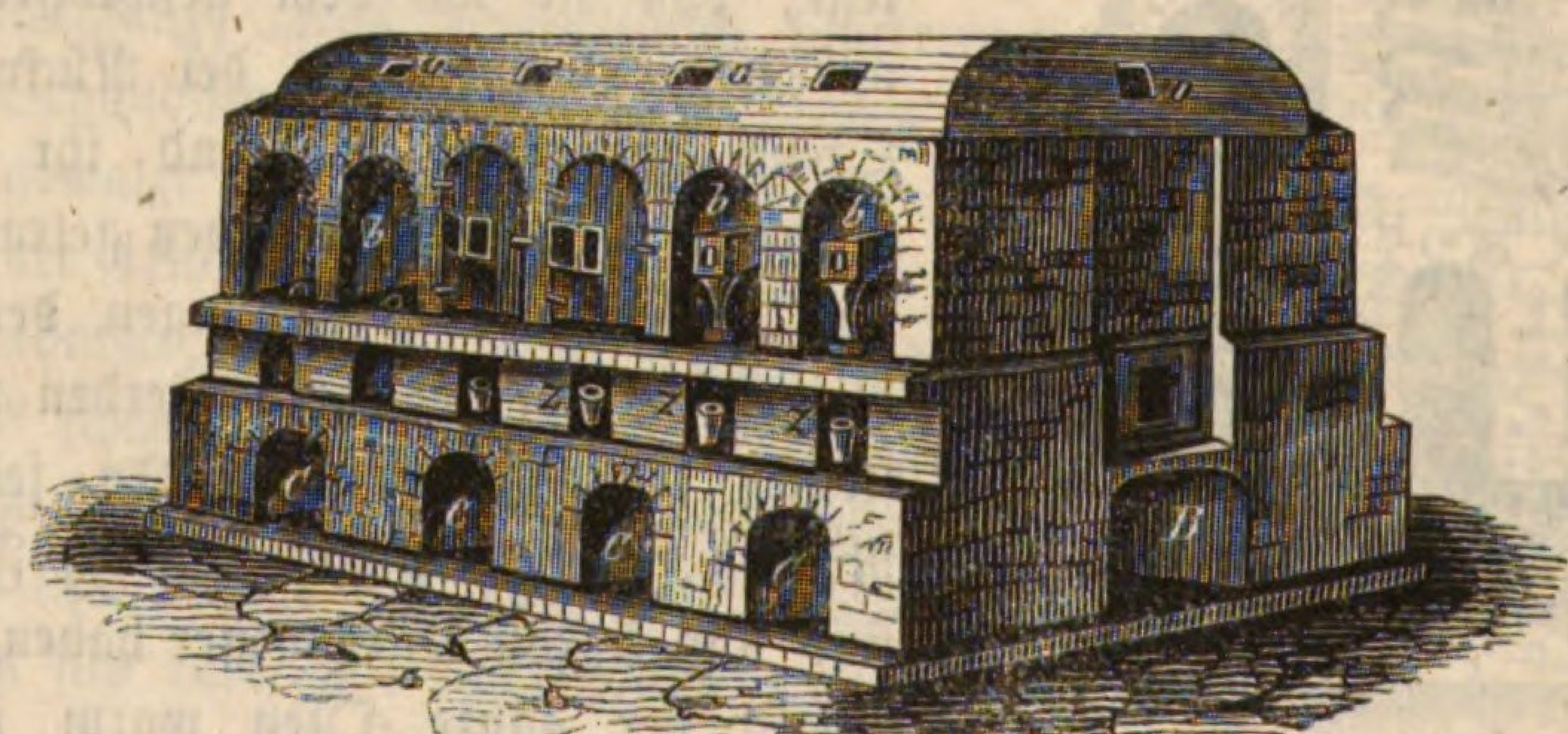


Fig. 40.



Damit während der Destillation der Hals der Retorte hinreichend warm bleibt, liegt dieselbe in einer überwölbten Vertiefung b der Mauer, welche durch eine eiserne Thüre verschlossen gehalten wird. Das sich im Hals verdichtende Zink tropft in die bei z untergesetzten eisernen Gefäße. F ist die Schüröffnung der Feuerung, B führt zu dem Aschenfall, C sind Gewölbe, in denen die Beschickung für die Retorten aufbewahrt wird. Sobald die Schmelzpost abdestillirt ist, was etwa nach 12 Stunden der Fall ist, wird sofort durch a eine neue Beschickung eingetragen, und erst nachdem drei Destillationen vollendet sind, öffnet man d und zieht die Rückstände heraus. In Schlesien erhält man aus dem Galmei, je nach seiner Qualität, 30 bis 50% Zink.

Ungeachtet die Blende sehr rein in der Natur vorkommt, so ist sie doch schwer zu verhütten. In England röstet man die gepochte und gewaschene Blende 10 bis 12 Stunden lang in Flammöfen, vermischt das geröstete Erz mit Galmei und destillirt es, wie bereits angegeben. In Graubünden vermischt man die geröstete Blende mit so viel steifem Kalkbrei, daß sie sich zu Ziegeln formen läßt. Diese brennt man dann in einem Brennofen durch, pulvert sie, röstet abermals und führt so den Rest des Schwefels in Schwefelsäure über, die mit dem Kalk verbunden bleibt. Diese Masse wird alsdann nach schlesischer Art destillirt, wobei 43 bis 46 % Zink aus dem angewandten Galmei erhalten werden sollen.

Die größte Menge des Zinks wird zu Zinkblech verarbeitet, außerdem dient es zu vielen wichtigen Metallcompositionen, von denen das Argentan und das Messing die wichtigsten sind. In der neueren Zeit benutzt man es auch zum Ueberziehen von Eisenblech (galvanisirtes Eisenblech), zum Guß von Statuen, architektonischen Verzierungen, sowie zur Darstellung von Zinkweiß.

Das gewöhnliche Handelszink ist niemals rein, sondern enthält außer anderen Metallen noch Kohle und meist auch eine geringe Menge Arsenik. Um es hiervon zu reinigen, granulirt man das Zink durch Eingießen des geschmolzenen Zinks in Wasser, und mengt es mit 1/4 seines Gewichts Salpeter, und schmilzt es in einem verschlossenen Tiegel bei hoher Temperatur durch, oder man destillirt es selbst in einem darüber gestellten Tiegel über; die Kohle verbrennt hierbei und das Arsenik, sowie die meisten der fremden Metalle nebst einem Theil des Zinks, werden oxydirt und gehen in die sich bildende Schlacke.

Zink und Sauerstoff. Zinkoxyd $ZnO = 40{,}5$ oder 506,6. Dasselbe ist die einzige Oxydationsstufe des Zinks und bildet sich leicht durch Verbrennen des Zinks an der Luft, oder durch Fällen einer Zinksalzlösung mittelst kohlensaurem Natron, Auswaschen und Glühen des Niederschlags. Es ist je nach Art der Darstellung, ein weißes festes körniges Pulver, oder eine lockere wollige Masse (Zinkblume). In letzterer Form erhält man es durch Erhitzen des Zinks in einem Tiegel bis zur Weißglühhitze, wobei es mit rauchender Flamme verbrennt und sich an die kältere Umgebung als leichte Flocken ansetzt,

die früher den Namen Lana philosophica führten. In neuerer Zeit stellt man große Mengen dadurch dar, daß man Zink in flachen Retorten so weit erhitzt, daß es möglichst schnell destillirt, und den aus einer kleinen Oeffnung hervortretenden Zinkdampf durch einen erhitzten Luftstrom vollständig verbrennt. Das gebildete Oxyd, welches auf diese Weise viel dichter ist als die gewöhnliche Zinkblume, wird durch den Luftstrom in ein System von Kammern mit fortgerissen, in denen es sich absetzt; von anhängendem Metall wird es durch Schlämmen befreit. Dieses Zinkoxyd kommt unter dem Namen Zinkweiß in den Handel und ist ganz geeignet, das Bleiweiß zu ersetzen, vor dem es den wesentlichen Vorzug hat, daß es durch schwefelwasserstoffhaltige Ausdünstungen nicht gebräunt oder geschwärzt wird. Es hat zwar nicht ganz die deckende Kraft wie das Bleiweiß, ist aber auch viel leichter, so daß man mit gleichen Gewichten beider Materialien beim Anstreichen doch gleich weit kommt. Das Zinkoxyd wird beim Erhitzen vorübergehend gelb, in der Weißglühhitze schmilzt es zu einem gelblichen Glase. Es löst sich leicht in Säuren und kaustischen Alkalien; es ist eine starke Basis, und bildet viele Salze, die stark brechenerregend sind und giftig wirken.

Zink und Schwefel Zn S bilden ebenfalls nur die eine Verbindung, welche in der Natur als Blende schön krystallisirt vorkommt. Künstlich dargestellt, ist das Schwefelzink ein gelbliches Pulver; aus Auflösungen niedergeschlagen, ist es weiß und in Salzsäure löslich.

Haloidsalze.

Chlorzink Zn Cl. Fein vertheiltes Zink vereinigt sich, in Chlorgas gebracht, unter Feuererscheinung damit. Außerdem kann es leicht durch Destillation von Zink mit Quecksilberchlorid, oder durch Auflösen von Zink, Zinkoxyd u. s. w. in Salzsäure, erhalten werden. Es ist ein weißer, leicht zerfließlicher Körper, von scharf salzigem metallischem Geschmack, schmilzt noch unter der Rothglühhitze und erstarrt zu einer durchsichtigen Masse (Zinkbutter). In höherer Temperatur verdampft es etwas, und wird theilweise zersetzt; es löst sich auch in Alkohol und Aether. Es findet jetzt vielfache Anwendung, namentlich in der Indigo-Färberei, und zum Abbeizen von Metallen beim Löthen oder Ueberziehen mit anderen Metallen (Verzinnen, Verbleien, Verzinken).

Sauerstoffsalze.

Schwefelsaures Zinkoxyd (Zinkvitriol, weißer Vitriol) $ZnO \cdot SO_3 + 7HO$. Es bildet farblose gerade rhombische Prismen, ist leicht löslich in Wasser, schmeckt salzig und hinterher widrig metallisch, reagirt sauer. In trockener Luft verwittert es oberflächlich; in der Wärme verliert es sein Wasser, und in stärkerer Hitze selbst nach und nach seine Säure, so daß Zinkoxyd übrig bleibt. In Alkohol ist es unlöslich. Man erhält es leicht durch

Auflösen von Zink oder Zinkoxyd in verdünnter Schwefelsäure. Für technische Zwecke bereitet man den Zinkvitriol aus der Blende, welche man pocht, röstet und auslaugt. Das krystallisirte Salz wird alsdann noch in seinem Krystallwasser geschmolzen, und unter Stören der Krystallisation in hölzernen Formen erkalten lassen, wodurch es als eine graulich weiße dem ordinären Hutzucker ähnliche Masse erhalten wird. Das unreine Salz enthält stets etwas Eisen und Kupfervitriol eingemengt.

Kohlensaures Zinkoxyd $ZnO . CO_2$. Dieses neutrale Salz ist der in der Natur krystallisirt vorkommende Zinkspath (Galmei); künstlich ist diese Verbindung nur schwierig zu erhalten. Durch Fällen eines Zinksalzes mit einem kohlensauren Alkali erhält man ein basisches Salz $2(ZnO . CO_2) + 3(ZnO . HO)$, welches auch wohl Zinkblüthe heißt und ein weißes erdiges Pulver darstellt.

Kennzeichen der Zinksalze. Sie sind, bis auf die mit gefärbten Säuren, farblos. Durch Schwefelwasserstoff werden sie aus neutralen oder ganz schwach sauren Lösungen nur theilweise gefällt, dagegen durch Schwefelammonium vollständig als weißes Schwefelzink. Alkalien und Ammoniak fällen weißes Zinkoxydhydrat, welches in einem Ueberschuß dieser Fällungsmittel löslich ist; kohlensaure Alkalien fällen weißes basisches kohlensaures Zinkoxyd, welches in Ammoniaksalzen auflöslich ist, weßhalb kohlensaures Ammoniak in der Regel nur ganz vorübergehend einen Niederschlag erzeugt. Die Zinksalze sind isomorph mit den Magnesiasalzen und bilden leicht Doppelsalze mit den Salzen der Alkalien. Befeuchtet man Zinkoxyd oder ein Zinksalz mit Kobaltsolution, so wird es vor dem Löthrohr geglüht, grün gefärbt; in den Glasflüssen lösen sie sich klar auf; mit der Reduktionsflamme auf Kohle behandelt, geben sie einen weißen Beschlag von Zinkoxyd.

Ungeachtet das Zinkoxyd, die Zinkerze und Legirungen des Zinks, den alten Griechen und Römern schon bekannt waren, so stellte doch erst Albert v. Bollstädt im 13. Jahrhundert das Zink isolirt dar, aber ohne seine Eigenthümlichkeit zu erkennen, die erst im 16. Jahrhundert von Paracelsus ausgesprochen wurde.

Cadmium

Cadmium Cd = 55,7 oder 697.

Es ist in der Natur ein fast steter Begleiter des Zinks, die meisten Zinkerze, namentlich die braune Blende, enthalten geringe Mengen Cadmium, so daß auch das meiste Zink Spuren dieses Metalls einlegirt enthält. Als selbstständiges, aber sehr seltenes Mineral des Cadmiums kennt man bis jetzt nur das Schwefelcadmium (Greenockit). Das Cadmium gleicht in jeder Beziehung

dem Zink, es ist nicht ganz so krystallinisch und deßhalb auch schon in der Kälte geschmeidiger, sein spec. Gew. ist 8,7, es schmilzt etwas leichter und verflüchtigt sich früher als das Zink, so daß es besonders in den ersten Antheilen des überdestillirenden Metalls enthalten ist. Ebenso ist der erste Zinkrauch, welcher sich in den Vorlagen absetzt, durch Cadmiumoxyd gelblich gefärbt. Aus diesen Materialien stellt man das Cadmium so dar, daß man zunächst schwefelsaure Salze daraus erzeugt, und aus diesen durch blanke Zinkbleche das Cadmium metallisch niederschlägt.

Verbindungen des Cadmiums. Es hat nur ein Oxyd, das Cadmiumoxyd CdO, welches man dem Zinkoxyd entsprechend darstellen kann; es ist im wasserfreien Zustand gelbbraun, im wasserhaltigen aber weiß. Das Cadmiumoxyd ist eine starke Basis und bildet zahlreiche Salze, die denen des Zinks analog sind. Mit dem Schwefel bildet es ebenfalls nur eine Verbindung (CdS), welche man durch Fällen eines Cadmiumsalzes mittelst Schwefelwasserstoff als einen schönen tiefgelben Niederschlag erhält. Diese Verbindung wird, wegen ihrer Unveränderlichkeit und Schönheit, bereits als Farbe in der Oelmalerei, sowie in der Seidenfärberei benutzt.

Kennzeichen der Cadmiumsalze. Sie sind farblos und den Zinksalzen isomorph. Kaustische Alkalien und Ammoniak schlagen aus ihnen weißes Oxydhydrat nieder, das in einem Uebermaß von Ammoniak auflöslich ist; kohlensaure Alkalien und kohlensaures Ammoniak geben weiße permanente Niederschläge, ebenso phosphorsaure Alkalien. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen sie gelb. Vor dem Löthrohr auf Kohle mit Soda in der Reduktionsflamme geschmolzen, geben sie einen braungelben Beschlag von Cadmiumoxyd.

Das Cadmium wurde 1817 fast gleichzeitig von Hermann und Stromeyer entdeckt. Es wurde Anfangs wegen des gelben Niederschlags, den seine Lösungen oder die des cadmiumhaltigen Zinks mit Schwefelwasserstoff erzeugen, für Arsenik gehalten. Der Name ist von dem griechischen Namen des Galmeis (*καδμεία*) abgeleitet.

Zinn

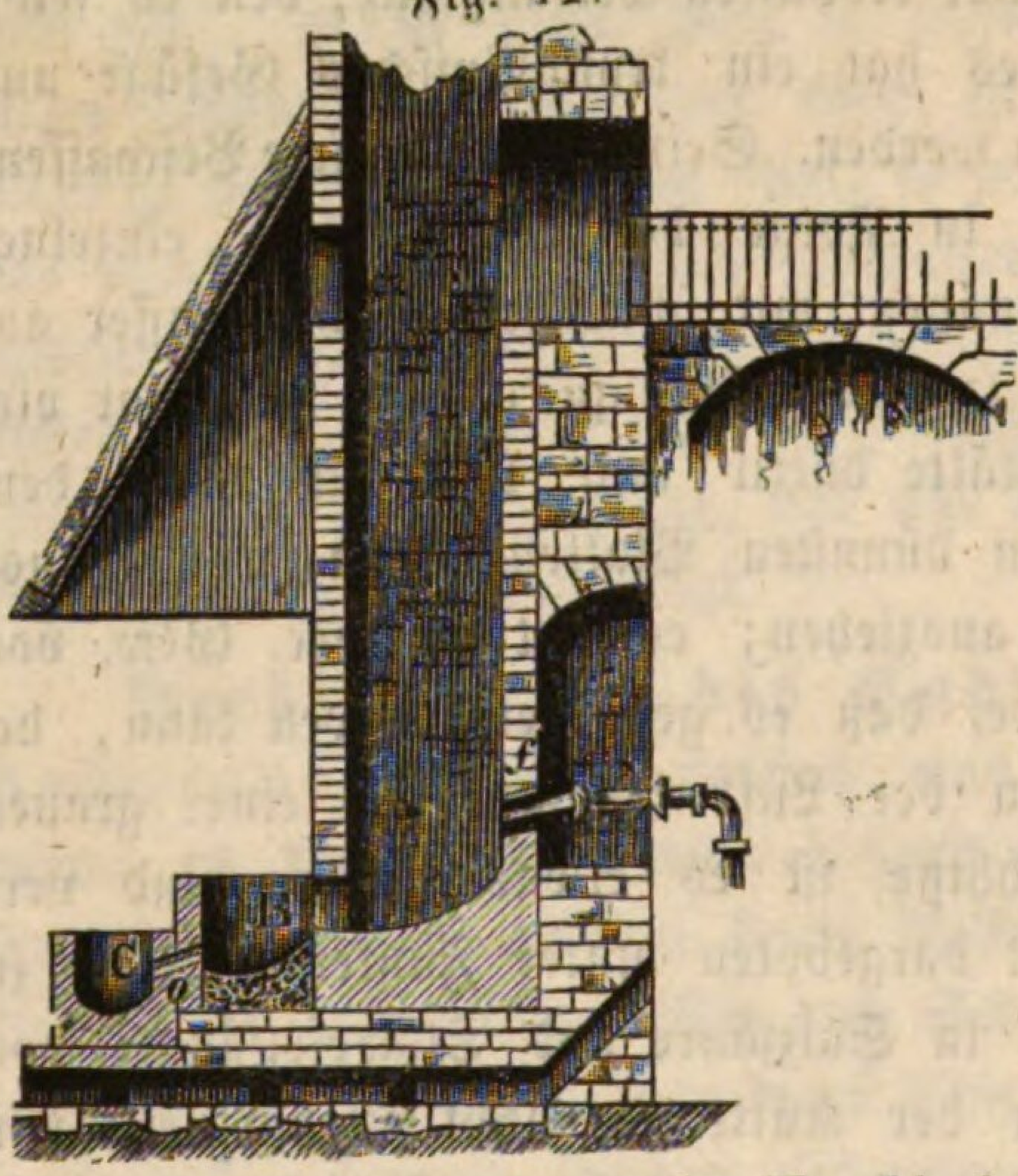
Stannum Sn = 58,8 oder 725.

Das Zinn kommt nicht sehr verbreitet in der Natur vor, hauptsächlich findet es sich als Oxyd, als Zinnstein, welcher in Sachsen, Böhmen und England auf Gängen in dem ältern Gebirge aufsetzt. In Ostindien, Mexico und Peru findet es sich von vorzüglicher Reinheit als abgerundete Körner (Seifenzinn, Holzzinn) in dem Schuttland und dem Sande vieler Flüsse. Besonders geschätzt ist das Zinnerz von Malacca und Banca.

Das Zinn ist fast silberweiß und hat lebhaften Metallglanz, den es selbst in feuchter Luft lange Zeit bewahrt; es hat ein krystallinisches Gefüge und kann in Rhomboëdern krystallisirt erhalten werden. Seine krystallinische Beschaffenheit veranlaßt, daß es beim Biegen in Folge der Verschiebung einzelner Krystallamellen knistert, und durch Anätzen mit schwachem Königswasser auf seiner Oberfläche marmorirt erscheint (moiré métallique). Es ist zwar viel härter als Blei aber dennoch in der Kälte ductil und läßt sich unter dem Hammer oder zwischen Walzen zu den dünnsten Platten (Stanniol) ausbreiten, weniger gut zu feinem Draht ausziehen; es hat ein spec. Gew. von 7,27 bis 7,3, bei 200° ist es so spröde, daß es gepulvert werden kann, bei 228° schmilzt es und überzieht sich an der Luft langsam mit einer grauen Haut (Zinnasche). In der Weißglühhitze ist es etwas flüchtig und verbrennt, mit großer Oberfläche der Luft dargeboten unter Funkensprühen, zu Zinnoxyd. Das Zinn löst sich langsam in Salzsäure und Schwefelsäure; von concentrirter Salpetersäure wird es in der Kälte gar nicht angegriffen, von wasserhaltiger dagegen unter heftiger Einwirkung in ein weißes in Salpetersäure unlösliches Oxyd verwandelt; ganz verdünnte Salpetersäure löst es in der Kälte ohne alle Gasentwicklung unter gleichzeitiger Bildung von salpetersaurem Ammoniak, zu salpetersaurem Zinnoxydul auf, welche Lösung aber schon bei geringem Erwärmen sich zersetzt und alles Zinn als Oxyd ausscheidet. Auch kaustische Alkalien wirken in einem geringen Grade lösend auf das Zinn. Chemisch rein erhält man das Zinn durch Reduktion des aus gewöhnlichem Handelszinn, durch Oxydation mittelst Salpetersäure erhaltenen Zinnoxyds.

Metallurgie des Zinns. Der in der Natur vorkommende Zinnstein ist niemals rein, sondern enthält stets Arsenik und Schwefelmetalle in größerer oder geringerer Menge eingesprengt; um es hiervon so viel als möglich, sowie namentlich von der Gangart, zu befreien, wird das Zinnerz einer weitläufigen Aufbereitung unterworfen, indem man es pocht und in Setzsieben und auf Stoß- und Kehrheerden verwäscht. Da hierdurch nur die leichteren Gemengtheile entfernt werden können, so röstet man das Erzpulver (Schlich) in Flammöfen, oder bei einem größeren Arsenikgehalt, in Muffelöfen gut durch, und läßt sie einige Zeit an der Luft noch verwittern, wodurch sie lockerer werden, so daß auf dem Waschheerd jetzt viel reinere Schliche zurückbleiben. Das Waschwasser enthält meistens viel schwefelsaure Salze, namentlich schwefelsaures Kupferoxyd aufgelöst. In Deutschland schmilzt man die so auf- und vorbereitete Zinnschliche in kleinen Gebläseschachtöfen (Fig. 41) von 8 bis 10 Fuß Höhe. Dieselben sind von Granit construirt, haben einen Vortiegel B, der durch eine Stichöffnung o mit einem in Kohlenstübbe eingesetzten gußeisernen Kessel C, welcher einen zweiten Vortiegel bildet, communicirt; f ist die Form, durch welche das Gebläse einmündet. — Die Beschickung, welche aus dem gerösteten Erz, einer geringen Menge Gekrätz, gewaschenen Schmelzrückständen und etwa 60 bis 70% Zinnrohschlacken besteht, wird mit den Kohlen auf die

Fig. 41.



Gicht aufgegeben. Dieselbe muß einen Rauchmantel haben, um den noch immer arsenikhaltigen Hüttenrauch abzuleiten. In dem Ofen werden die meisten der fremden Metalle oxydirt und in die Schlacke übergeführt; das Zinn sammelt sich, von Schlacken bedeckt, in dem Vortiegel B an, und wird von Zeit zu Zeit nach C abgelassen. Hier rührt man es mit einer Stange von grünem Holz um und entblößt es von der sich darauf bildenden Oxydhaut, um die Oxydation der noch darin befindlichen fremden Metalle möglichst zu befördern. Alsdann überläßt man es so lange der Ruhe, bis es der Erstarrungstemperatur nahe ist, hierbei setzt sich der größte Theil der fremden Metalle zu Boden, so daß obenauf das reinste Zinn schwimmt. Dieses schöpft man ab und gießt es in Formen zu dicken viereckigen Platten. Die vom Zinn abgezogenen schwer schmelzbaren Schlacken enthalten stets noch Zinnkörner eingeschlossen, weßhalb sie noch einmal mit durchgeschmolzen werden. — In England wird das Zinnerz der Zinnwäschen (Zinnseifenwerken), in gleicher Weise in niedern Schachtöfen (Krummöfen) verschmolzen, dagegen das sog. Bergzinn in Flammöfen zu Gute gemacht, indem man es mit Steinkohlenklein und einem geringen Zuschlag von Kalk und Flußspath ausschmilzt.

Das durch den einfachen Hüttenprozeß gewonnene Zinn ist in der Regel noch zu unrein und muß durch einen Saigerprozeß raffinirt werden. Man schmilzt es zu dem Ende auf einem sehr wenig geneigten Heerd (Pauschheerd) bei niedriger Temperatur ein. Hierbei bleibt eine Legirung von Zinn und Eisen (Dörner oder Härtling) zurück, die man, nachdem kein Zinn freiwillig mehr abfließt, durch Klopfen und Drücken unter Hämmern gleichsam noch auspreßt. Das Zinn legirt sich mit den meisten andern Metallen und liefert viele sehr geschätzte Legirungen. Seine vorzüglichste Anwendung ist gegenwärtig die, andere leicht oxydirbare oder der Gesundheit leicht nachtheilige Metalle mit einem schützenden Ueberzug zu versehen (Verzinnen), also besonders zur Fabrikation des Weißblechs (verzinntes Eisenblech) und zum Verzinnen der Kupfer- und Messinggeräthschaften.

Zinn und Sauerstoff. Das Zinn bildet mehrere Oxydationsstufen, von denen das Oxydul und das Oxyd die wichtigsten sind; die andern sind Verbindungen dieser beiden in verschiedenem Verhältniß. Das Zinnoxydul $SnO = 66{,}8$ oder 825 bildet sich beim Auflösen von Zinn in verdünnter kalter Salpetersäure oder Schwefelsäure. Aus diesen Lösungen wird es durch kohlensaures Natron als weißes Hydrat niedergeschlagen, das, bei Abschluß der Luft

erhitzt, sein Wasser verliert und in schwarzes wasserfreies Oxydul übergeht, in welchem Zustand es sich unverändert an der Luft erhält, während das Hydrat sich allmälig höher oxydirt. Das Zinnoxydul löst sich leicht in kaustischen Alkalien; kocht man diese Lösung, so bildet sich Zinnoxyd, während Zinn ausgeschieden wird, das aber auch wieder unter Wasserstoffentwicklung allmälig aufgelöst wird. Es ist eine stärkere Salzbasis als das Oxyd, und bildet viele Salze. Zinnsesquioxydul Sn_2O_3. Diese Oxydationsstufe schlägt sich beim Kochen von Einfachchlorzinn mit Eisenoxydhydrat als eine schmutzig weiße schleimige Masse nieder, die leicht beim Erhitzen Wasser verliert und schwarzbraun wird. Sie ist deßhalb von Interesse, weil ihre Lösung in Ammoniak mit Goldchloridlösung einen schönen purpurrothen Niederschlag (Goldpurpur) erzeugt, der als rubinrothe Farbe in der Porzellanmalerei und zum Färben der Glasflüsse dient. Zinnoxyd (Zinnsäure) $SnO_2 = 74{,}8$ oder 925 bildet den in der Natur oft schön krystallisirt vorkommenden Zinnstein (s. S. 246); künstlich erhält man es durch Verbrennen von Zinn in Sauerstoff, oder durch anhaltendes Glühen an der Luft, ferner als Hydrat durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn in der Wärme, oder durch Fällen von Zinnchlorid mittelst Alkalien. Das auf diesen verschiedenen Wegen erhaltene Oxyd bildet zwei von einander unterschiedene isomere Modifikationen: das auf dem ersten Wege dargestellte Oxyd nennt man gewöhnlich b) Zinnoxyd oder Metazinnsäure; es ist in Salpetersäure, Schwefel- und Salzsäure unlöslich, geht aber mit den beiden letzten Säuren Verbindungen ein, wovon die mit Salzsäure in Wasser löslich ist. Das durch Präcipitation erhaltene Oxydhydrat nennt man a) Zinnoxyd oder Zinnsäure. Dieses löst sich leicht in den genannten Säuren, aus welchen Lösungen es jedoch beim Kochen als die andere Modification in krystallinischem Zustand herausfällt. Kaustische Alkalien lösen sie beide leicht auf und bilden damit Salze, indem das Oxyd die Rolle einer Säure spielt, auch reagiren beide Oxydhydrate in feuchtem Zustand auf Lackmuspapier schwach sauer.

Zinn und Schwefel. Beide Elemente vereinigen sich in der Wärme unter Feuererscheinung und bilden bleigraues krystallinisch blättriges Zinnsulfür SnS. Durch Aufnahme von einem zweiten Aeq. Schwefel geht es in Zinnsulfid SnS_2 über, das auf geeignete Weise dargestellt goldfarbige Schüppchen, das s. g. Musivgold bildet. In dieser Form erhält man es durch langsames und mäßiges Erhitzen von gleichen Theilen vertheiltem Zinn, Schwefel und Salmiak in einem bedeckten Tiegel, oder besser so daß man ein Amalgam von 12 Th. Zinn und 6 Th. Quecksilber mit 6 Th. Salmiak und 7 Th. Schwefel innig zusammenreibt und das ganze Gemenge in einem Glaskolben im Sandbad so lange erhitzt, bis aller Salmiak verdampft ist. Durch die Gegenwart des Quecksilbers, welches nur zur Vertheilung des Zinnes gedient hat, befindet sich im obern Theil des Kolbens etwas Schwefelquecksilber (Zinnober), während sich am Boden des Kolbens eine harte Kruste von Zinn-

sulfür ansetzt; dazwischen ist das Musivgold von sehr lockerer Beschaffenheit. In der Hitze verliert es Schwefel, löst sich in starker heißer Kalilauge und unter Abscheidung von Schwefel, in Königswasser; dieselbe Verbindung entsteht durch Fällen von Zinnchlorid mittelst Schwefelwasserstoff.

Haloidsalze.

Chlorzinn. Das Zinnchlorür (Zinnsalz) Sn Cl erhält man wasserfrei durch Erhitzen des Zinns in gasförmiger Chlorwasserstoffsäure als eine graue durchscheinende Masse; mit 2 Aeq. Wasser erhält man es auch durch Auflösen von Zinn in Salzsäure und Abdampfen der Lösung, als rhombische Säulen oder nadelförmige Krystalle (Zinnsalz); schmeckt unangenehm herb metallisch, ist zerfließlich, mit viel Wasser trübt es sich, indem es in ein sich ausscheidendes basisches und in ein saures Salz zerlegt wird; Gegenwart von freier Salzsäure hindert diese Zersetzung. In offenen Gefäßen aufbewahrt, scheidet es auf seiner Oberfläche b Zinnoxyd aus und verwandelt sich in Zinnchlorid. Es wird häufig als Reagens angewendet und dient außerdem zur Darstellung des Goldpurpurs, sowie in der Färberei als Beizmittel. Das Zinnchlorid (Zinnbutter) $SnCl_2$ entsteht unter Feuererscheinung durch direkte Vereinigung beider Elemente, oder durch Destillation von 4 Th. Zinn, 1 Th. Quecksilber mit 19 Th. Quecksilberchlorid (Sublimat); im wasserhaltigen krystallisirten Zustand erhält man es durch Auflösen von Zinn in Königswasser. Das wasserfreie bildet eine farblose, dicke, weiße Dämpfe ausstoßende Flüssigkeit von 2,28 spec. Gew. und scharfem, die Athmungswerkzeuge stark angreifendem Geruch; es siedet bei 120°, zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit an und verwandelt sich durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in eine krystallinische Masse (Zinnbutter). Durch concentrirte Schwefelsäure und wasserfreie Phosphorsäure kann ihr wieder das Wasser vollständig entzogen werden. Seine wässerige Lösung wird in der Siedhitze vollständig zerlegt, indem sich b Zinnoxyd ausscheidet. Es wird ebenfalls in der Färberei angewendet.

Kennzeichen der Zinnsalze.

Die Zinnoxydulsalze zeichnen sich aus durch ihr Bestreben sich zu oxydiren, und wirken daher auf viele andere Salzlösungen reducirend; so verwandeln sie die Eisenoxydsalze in Oxydulsalze und schlagen Gold, Platin, Silber und Quecksilber aus ihren Lösungen metallisch nieder; mit dem Gold geben sie einen rothen Niederschlag (Goldpurpur). Zink fällt daraus das Zinn metallisch. Kaustische Alkalien geben darin einen weißen im Uebermaß der Fällungsmittel löslichen Niederschlag; kocht man diesen Niederschlag oder diese alkalische Lösung, so wird er durch sich ausscheidendes wasserfreies Zinnoxydul schwarz, ebenso werden die weißen Niederschläge durch Ammoniak und kohlensaure Alkalien bei anhaltendem Kochen schwarz. Schwefelwasserstoff fällt braunes Schwefelzinn, das sich nur langsam im Schwefelammonium auflöst. Säuren

schlagen aus dieser Lösung jetzt gelbes Zinnsulfid nieder; verdünnt man sie mit viel Wasser, so trüben sie sich, indem sich ein basisches Salz ausscheidet.

Die Zinnoxydsalze unterscheiden sich von den vorigen dadurch, daß der weiße Niederschlag durch Ammoniak im Uebermaß des Fällungsmittels löslich ist, daß Goldchlorid keinen Goldpurpur damit niederschlägt und daß Schwefelwasserstoff einen gelben, in Schwefelammonium leicht löslichen Niederschlag darin erzeugt. Vor dem Löthrohr mit Soda und ein wenig Cyankalium geschmolzen, werden alle Zinnsalze reducirt und geben ein metallisches Zinnkorn.

Das Zinn war schon in dem Alterthum bekannt, ebenso die Zinnasche. Das Zinnchlorid spielte schon im 16. Jahrhundert eine Rolle und wurde nach dem Namen seines Entdeckers Libav's rauchender Geist genannt; auch das Musivgold stellte Kunkel im 17. Jahrhundert dar. Um die genauere Untersuchung der Oxydationsstufen des Zinns haben sich besonders Berzelius, J. Davy und später Fremy bemüht.

Wismuth

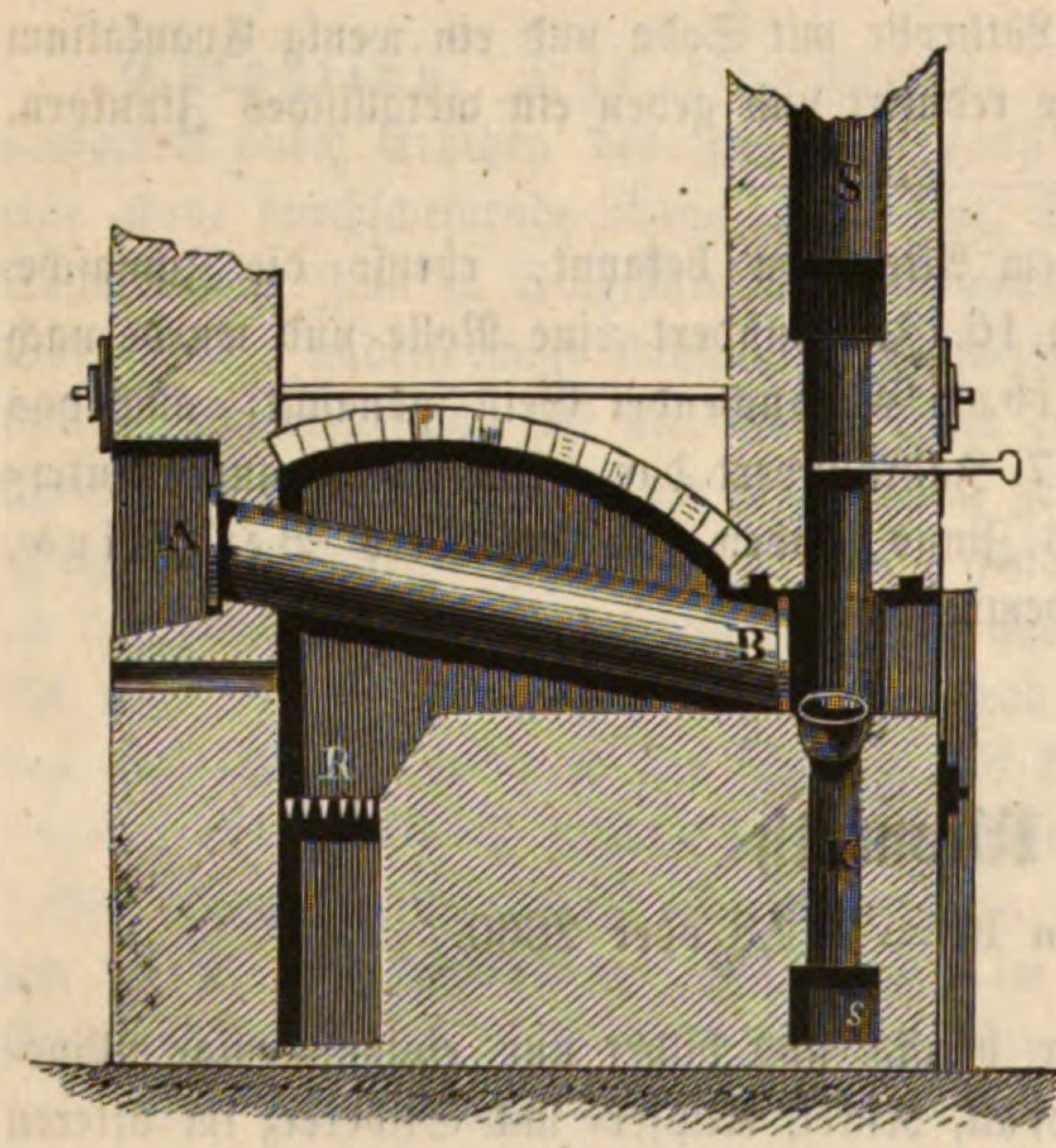
Bismuthum Bi = 212,8 oder 2660.

Das Wismuth ist nicht sehr häufig und bildet nur einige wenige Mineralien, die in Begleitung von Kobalt, Nickel, Kupfer- und Silbererz im älteren Gebirge angetroffen werden. Das meiste kommt gediegen vor und bildet, in Quarz eingesprengt, faden- und tropfenförmige Massen. Chemisch rein erhält man es durch Reduktion des basisch salpetersauren Wismuthoxyds mittelst schwarzem Fluß. In diesem Zustand hat es ein großblätteriges krystallinisches Gefüge, ist hell bleigrau mit einem deutlichen Stich ins Röthliche, wodurch es sich äußerlich von dem ihm sonst sehr ähnlichen Antimon unterscheidet. Es ist spröde, läßt sich pulvern, hat ein spec. Gewicht von 9,9 und schmilzt bei 264°, und ist in der Weißglühhitze flüchtig. Läßt man das geschmolzene Wismuth langsam in einem Tiegel erkalten, und stößt, nachdem sich eine erstarrte Kruste auf der Oberfläche des Wismuths gebildet hat, diese ein, und gießt das noch flüssige Wismuth von dem bereits erstarrten aus, so erhält man schöne Rhomboëder, die beim völligen Erkalten mit bunten Farben anlaufen. An der Luft geschmolzen überzieht es sich mit einer braungrauen Haut, bei sehr hoher Temperatur verbrennt es sogar mit bläulicher Flamme und gelbem Rauch. In Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich nur langsam auf, viel leichter hingegen in Salpetersäure. Da das Wismuth einige Anwendung in der Medicin findet und zur Darstellung sehr leicht schmelzbarer Metallcompositionen dient, so stellt man es an einigen Orten hüttenmännisch dar.

Metallurgie des Wismuths. Früher erhielt man ein sehr unreines Wismuth beim Abrösten wismuthhaltiger Kobalterze, indem sich das gediegene

Wismuth bei der ersten Wirkung des Feuers auf dem Röstheerd aussaigerte und in den Aschenraum tropfte, woher es denn auch den Namen Aschblei führt. Später saigerte man das Erz oder wismuthhaltige Speise auf Saigerheerden aus. Jetzt wendet man dazu gußeiserne Röhren an, von denen mehrere Röhren in geneigter Lage neben einander liegen, wie Fig. 42 zeigt. Bei A werden

Fig. 42.



die Röhren mit dem gut sortirten Erz beschickt, das andere Ende der Röhre B ist durch eine Thonplatte verschlossen, die an ihrem untern Rand eine kleine Oeffnung hat, durch welche das geschmolzene Wismuth in die vorgesetzten gußeisernen Schalen ablaufen kann. Sobald jede Röhre mit ½ Pf. Erz beschickt ist, verschließt man die Einsatzöffnung durch ein Eisenblech und steigert die Temperatur durch starkes Heizen möglichst rasch, so daß schon nach 10 Minuten das Wismuth zu saigern beginnt, den Vortiegel C hält man mit Kohlenstübbe gefüllt, so daß das geschmolzene Wismuth nicht durch die Luft oxydirt wird. Nach einiger Zeit wendet man die Erze in der Röhre und steigert die Temperatur von neuem, wodurch noch weitere Portionen Wismuth ablaufen. In ½ bis ¾ Stunden ist die ganze Saigerung vollendet, worauf die Röhren sofort mit neuem Erz besetzt werden. Die Flamme umspielt von R aus die Röhren, und entweicht auf beiden Seiten des untern Endes, durch den abwärts steigenden Kanal K nach s, in welchem sich viel Flugasche absetzt, nach dem gemeinschaftlichen Schornstein S. Das so dargestellte Wismuth ist niemals rein, sondern enthält, neben andern Metallen, auch stets noch Schwefel und Arsenik. Von der größten Menge dieser Beimischungen kann es durch Umschmelzen mit etwas Salpeter befreit werden. — Das Wismuth legirt sich mit den meisten Metallen. Von Interesse sind aber nur die Legirungen des Wismuths mit dem Zinn und Blei (siehe bei diesen).

Wismuth und Sauerstoff. Das Wismuth bildet drei Oxydationsstufen; das Wismuthoxyd BiO_3 bildet sich beim Glühen des Wismuths an der Luft; oder an Salpetersäure gebunden, beim Auflösen des Wismuths in dieser Säure; rein erhält man es durch Glühen des basisch salpetersauren Wismuthoxyds; dasselbe ist gelb, wird beim Erhitzen dunkler und schmilzt bei der Glühhitze zu einem dunkelbraunen Glas. Aus seinen Auflösungen mit-

telst Alkali als Hydrat niedergeschlagen, ist es weiß, löst sich nicht in Alkalien, aber leicht in Säuren, und bildet damit krystallisirbare Salze. Es dient als Flußmittel bei der Darstellung von Schmelzfarben, sowie zum Auftragen des Goldes beim Vergolden von Porzellan. **Wismuthsuperoxyd** $Bi\,O_4$. Diese Oxydationsstufe kann auch als eine Verbinduug des Oxyds mit einer noch höheren Sauerstoffverbindung des Wismuths, der Wismuthsäure angesehen werden, so daß sie sich nach der Formel $Bi\,O_3\,.\,Bi\,O_5$ zusammengesetzt darstellt. Es ist ein dunkel braunrothes Pulver und entsteht durch Kochen des Oxydhydrats mit einer stark alkalischen Lösung von unterchlorigsaurem Natron. **Wismuthsäure** $Bi\,O_5$ ist im wasserfreien Zustand ein braunes Pulver, das schon in der Kälte durch starke Säuren unter Entwicklung von Sauerstoff in Oxyd umgewandelt wird. Durch Salpetersäure wird es in einen grünen Körper umgewandelt, der sich später mit rother Farbe auflöst. Als Hydrat erhält man sie durch Einleiten von Chlorgas in concentrirte Kalilauge, in welcher Wismuthoxyd suspendirt ist. Nach einiger Zeit wäscht man das noch oxydhaltige rothe Pulver zunächst mit Wasser und dann mit kalter Salpetersäure aus, worauf sie rein zurückbleibt.

Wismuth und Schwefel. Die Verbindung, welche der Formel $Bi\,S_3$ entspricht, die in der Natur als Wismuthglanz vorkommt, wird künstlich erhalten durch Erwärmen beider Elemente zusammen, oder durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Wismuthsalze.

Haloidsalze.

Chlorwismuth $Bi\,Cl_3$. Diese Verbindung kann genau so wie das Zinnchlorid dargestellt werden, mit dem sie auch in vielfacher Beziehung übereinstimmt, nur daß es bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüssig, sondern fest ist. In Salzsäure ist es vollständig klar auflöslich, mit Wasser zersetzt es sich und scheidet ein krystallinisches weißes feuerbeständiges basisches Salz $= Bi\,Cl_3\,.\,2\,Bi\,O_3$ aus.

Sauerstoffsalze.

Salpetersaures Wismuthoxyd $Bi\,O_3\,.\,3\,NO_5 + 9\,HO$. Löst man Wismuth in Salpetersäure und verdampft die Lösung, so erhält man es in farblosen schiefen rhomboidischen Prismen, die sich in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser leicht und vollständig klar auflösen; verdünnt man aber diese Lösung noch mehr, so zerlegt auch sie sich in ein gelöst bleibendes saures und ein sich niederschlagendes weißes, krystallinisches basisches Salz ($BiO_3\,.\,NO_5 + 2\,HO$), welches auch unter dem Namen Wismuthweiß, spanisches Weiß (Magisterium bismuthii) bekannt ist. Es dient gleich dem Wismuthoxyd als Flußmittel und wird in der Medicin benutzt.

Kennzeichen der Wismuthsalze. Sie sind weiß oder farblos, reagiren sauer; ihre Lösungen trüben sich alle bei starker Verdünnung mit

Wasser; durch Alkalien und kohlensaure Alkalien werden sie weiß gefällt; durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium permanent schwarz. Eisen, Zink und Kupfer fällen aus den Wismuthsalzen das Wismuth metallisch aus. Vor dem Löthrohr auf Kohle mit Soda in der Reduktionsflamme geschmolzen, geben sie ein metallisches Korn von Wismuth, während die Kohle gelb beschlagen wird.

Das Wismuth wird schon im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus als ein eigenthümliches Metall erwähnt, doch gab erst Pott im 18. Jahrhundert genauere Nachricht darüber. Das basische salpetersaure Wismuthoxyd war ebenfalls schon zu Anfang des 18. Jahrhunderts bekannt. Die Oxyde wurden jedoch erst später näher untersucht.

Blei

Plumbum Pb = 103,6 oder 1295.

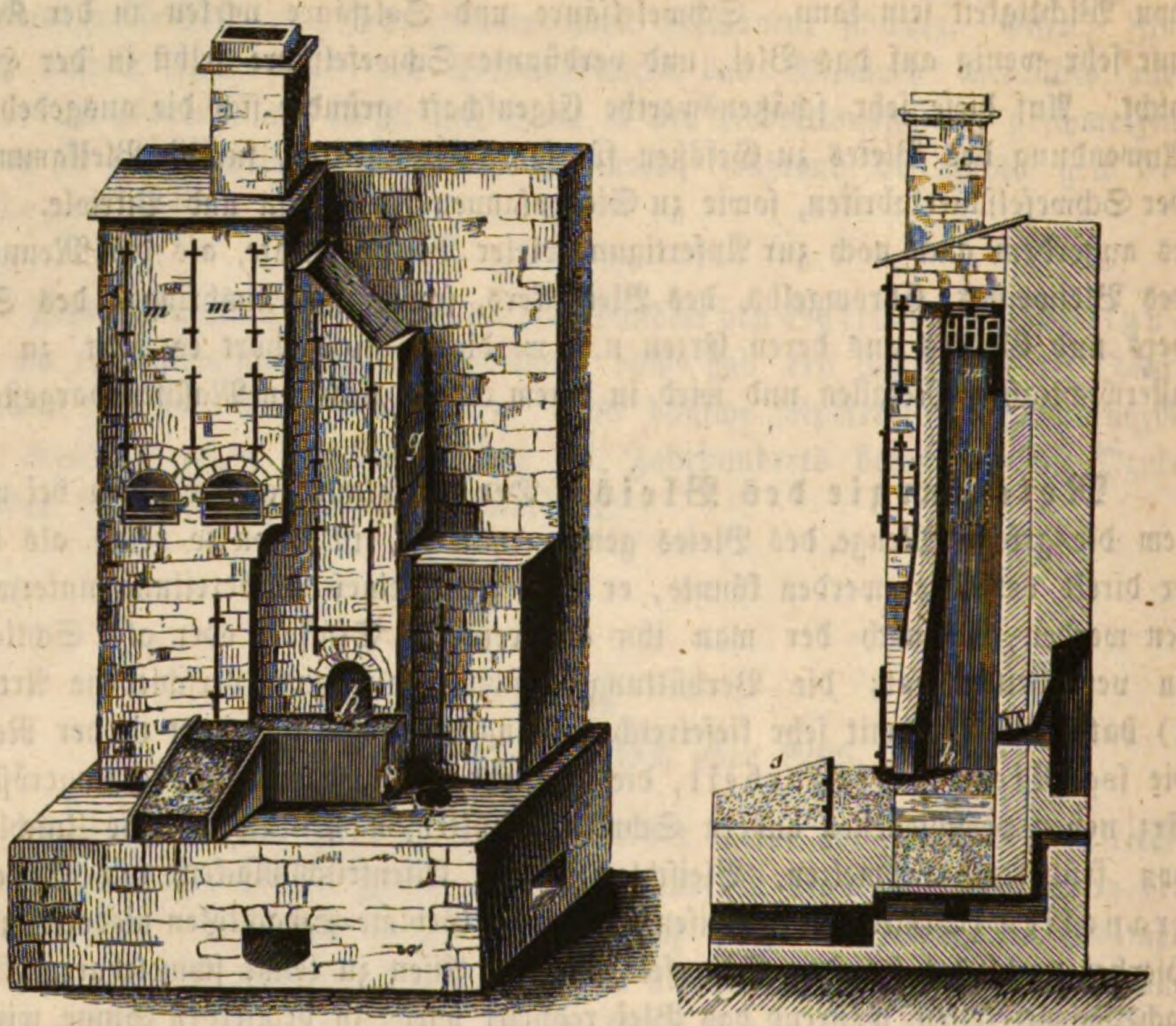
Das Blei kommt ziemlich verbreitet in der Natur vor und bildet zahlreiche Mineralien, von denen jedoch nur einige für die technische Gewinnung des Bleies dienen. Gediegen ist es nur an ganz einzelnen Punkten in England bis jetzt gefunden worden. Das verbreitetste und wichtigste aller Bleierze ist das Schwefelblei (Bleiglanz). Dieser findet sich in Begleitung von andern Schwefelmetallen, namentlich von Schwefelkupfer, auf Gängen im Grund- und Uebergangsgebirge; auch enthält er fast stets einen geringen Silbergehalt, der die Ursache ist, daß der Bleihüttenproceß häufig mit dem Silberhüttenproceß combinirt ist. Von den übrigen Bleierzen sind noch zu erwähnen: das kohlensaure Bleioxyd (Weißbleierz, Bleispath), das phosphorsaure Bleioxyd (Grün- und Braunbleierz), sowie eine Doppelverbindung von Schwefelblei mit Schwefelkupfer und Schwefelantimon (Bournonit), ein Mineral, welches jedoch schon viel seltener ist und ebenso gut zu den Kupfererzen gerechnet werden kann; noch mehr gilt dieses von den Fahlerzen.

Das Blei ist auf seinen frischen Schnitt- oder Bruchflächen durch seine eigenthümliche bleigraue Farbe und ziemlich lebhaften Metallglanz ausgezeichnet; an der Luft läuft es bald mit einer matten grauen Haut an. Die allmälig durch Wasser- und Kohlensäureaufnahme weiß und mehlig wird; sein spec. Gew. ist 11,4. Es ist weich und dehnbar, aber ohne große Festigkeit, so daß es sich wohl zu dünnen Platten auswalzen, nicht aber zu feinem Draht ausziehen läßt; es schmilzt bei 322° und ist in der Weißglühhitze flüchtig; beim Schmelzen an der Luft bedeckt es sich rasch mit einer gelbgrauen Haut (Bleiasche), die durch längeres Calciniren an der Luft in gelbes Oxyd übergeht. Auch unter Wasser oxydirt sich das Blei langsam, und löst sich in sehr geringer

Menge selbst im Wasser auf, was für seine Anwendung zu Wasserleitungsröhren von Wichtigkeit sein kann. Schwefelsäure und Salzsäure wirken in der Kälte nur sehr wenig auf das Blei, und verdünnte Schwefelsäure selbst in der Hitze nicht. Auf diese sehr schätzenswerthe Eigenschaft gründet sich die ausgedehnte Anwendung des Bleies zu Gefäßen für saure Flüssigkeiten, für die Bleikammern der Schwefelsäurefabriken, sowie zu Siedepfannen für Alaun und Vitriole. Da es außerdem auch noch zur Anfertigung vieler Bleipräparate, als der Mennige, des Bleiweißes, Chromgelbs, des Bleizuckers, sowie zum Ausbringen des Silbers und Goldes aus deren Erzen u. s. w. dient, so gehört es jetzt zu den allerwichtigsten Metallen und wird in einem immer größeren Maßstab dargestellt.

Metallurgie des Bleis. Der Bleiglanz, aus welchem bei weitem die größte Menge des Bleies gewonnen wird, ist selten so rein, als daß er direkt verhüttet werden könnte, er muß zuvor einer Aufbereitung unterworfen werden, je nach der man ihn als reineres Stufferz oder als Schlieche zu verarbeiten hat; die Verhüttung geschieht auf zwei verschiedene Arten: 1) hat man Erze mit sehr kieselreicher Gangart, so wählt man in der Regel die sog. Niederschlagarbeit, diese besteht darin, daß man das ungeröstete Erz neben verschiedenen andern Schmelzprodukten, namentlich bleiische Zuschläge von früherem Schmelzen, Bleischlacken und Eisenfrischschlacken, mit Eisengranalien (Stücke von Gußeisen), in einem Gebläse-Schachtofen niederschmilzt. Hierbei verbindet sich der Schwefel mit dem Eisen zu leicht schmelzbarem Einfach-Schwefeleisen, während das Blei reducirt wird; in demselben Sinne wirken eisenreiche Schlacken, während die übrigen Zuschläge die kieselige Gangart auflösen und eine leichtflüssige Schlacke bilden. Man führt diese Arbeit allgemein in einer Art Hohöfen, Gebläse-Schachtöfen, aus (Fig. 43), welche nach der eigenthümlichen Construction ihres Tiegels auch wohl Sumpföfen genannt werden. Ihr Schacht ist 18 bis 20 Fuß hoch und am größten Querschnitt höchstens 3 Fuß weit; der Schacht ist zuweilen in seinem oberen Theile rund, meist aber viereckig, und in der Regel in der Höhe der Form am weitesten. Die Gicht, durch welche die ganze Beschickung in den Schacht des Ofens gegeben wird, liegt nicht an dem Ende des Schachtes, sondern ist seitlich bei g angebracht. Die Sohle des Ofens bildet eine festgestampfte Gestübbeschicht, in welcher der Tiegel oder Heerd h sich befindet, der zum Theil noch aus der vorderen Wand (Brust) des Ofens hervorragt. In ihm sammeln sich alle Schmelzproducte; das regulinische Blei wird darin zunächst von einer Schicht Halbschwefelblei (Bleistein) bedeckt, hierauf folgt das geschmolzene Schwefeleisen, und hierauf erst die Schlacken; diese letzteren läßt man fortwährend auf der geneigten Schlackentrift s abfließen, bis der ganze Heerd des Ofens mit Blei und Bleisteinen gefüllt ist; hierauf öffnet man bei o mittelst einer eisernen Stange eine zum Heerd führende Stichöffnung, und läßt die geschmolzenen Metalle in den Vortiegel abfließen, hier sondert sich in der angegebenen Weise das Blei von dem Bleistein und Schwefeleisen vollständig, und letztere können,

Fig. 43.



da sie rasch erstarren, vom Blei in Scheiben abgehoben werden. Das Blei gießt man in runde Scheiben und bewahrt es, falls es einen Gehalt an Silber hat, als sog. Werkblei für die Treibarbeit auf. — Mit der heißen Gebläseluft entweichen theils als Bleidämpfe, theils als Schliechstaub, ziemliche Mengen Blei, um diese zu condensiren dienen die vier Fluggestübbekammern m, durch welche man die Luft, ehe sie durch den Schornstein entweicht, circuliren läßt. Den bei diesem Schmelzen fallenden Bleistein (Schliechstein) röstet man in offenen Stadeln längere Zeit an der Luft durch, und schmilzt ihn in niedrigeren, aber weiteren Schachtöfen wieder mit bleiischen Zuschlägen und Schlacken des vorigen Schmelzens und mit einem geringen Zusatz von Roheisengranalien durch. Das Eisen, welches durch den Röstprozeß größtentheils oxydirt war, geht hierbei in die Schlacken, während das zugesetzte Roheisen wieder einen Theil des Bleies reducirt. Diese Arbeit wiederholt man mit dem dabei fallenden Bleistein so lange, als man bei neuem Schmelzen (Durchstechen) noch hinreichend Blei erhält. Enthielten die Erze, wie es meistens der Fall ist, Kupfer, so ist dieses durch seine größere Verwandtschaft zum Schwefel nach dem dritten Durchstechen, in der Regel in solcher Menge in dem Stein angesammelt, daß dieser jetzt als werthvolles Material auf Kupfer weiter verarbeitet wird und den Namen Kupferstein führt. — 2) In England wendet man die Niederschlagarbeit weniger an und giebt der sog.

Röstarbeit den Vorzug. Dieses Verfahren, welches man jetzt auch in Deutschland, Kärnthen und der Bretagne anwendet, besteht darin, daß man den Erzschliech auf dem nach der Mitte geneigten Heerde eines großen Flammofens 2 bis 4 Stunden bei schwacher Rothglühhitze und unter fleißigem Umwenden durchröstet. Hierbei wird ein großer Theil Schwefel in der Form von schwefliger Säure abgeröstet, während sich Bleioxyd und schwefelsaures Bleioxyd neben unzersetzt bleibendem Schwefelblei bilden; ist nach dieser Zeit etwa $^3/_4$ des ganzen Schwefelbleis oxydirt, so schließt man die Thüren des Ofens und giebt ein stärkeres Feuer, wodurch nun die gebildeten Oxyde auf das unzersetzte Schwefelblei in der Art wirken, daß schweflige Säure entweicht und regulinisches Blei entsteht ($PbS + 2\,PbO = 3\,Pb + SO_2$) und ($PbS + PbO\,.\,SO_3 = 2\,Pb + 2\,SO_2$). Je nach der Gangart der Erze wirft man bei diesem Prozeß oft noch etwas Kalk oder auch Kohlenklein auf die Beschickung, um entweder nur die Schlacke zähflüssiger zu machen, oder derselben auch noch Schwefel und Schwefelsäure zu entziehen. Die Kohle wirkt hauptsächlich auf das sich bildende Bleioxysulfuret. Das Blei, etwas Bleistein und die Schlacken sammeln sich in der vertieften Mitte des Heerdes an und laufen durch eine kleine Stichöffnung in einen großen Vortiegel ab. Es ist bei den großen Quantitäten von 20 bis 25 Ctrn. Erz, die man auf einmal in dem Flammofen behandelt, nicht möglich, die ganze Menge des darin enthaltenen Bleies durch eine Schmelzung zu gewinnen; es wird daher, sobald man kein Blei mehr ablaufen sieht, der Rückstand der Beschickung wieder bei geöffneten Thüren des Ofens der Röstung ausgesetzt, und hierauf das Schmelzen in gleicher Weise durchgeführt, so daß in 8 bis 10 Stunden, in welcher die ganze Schmelzpost abgetrieben ist, dieses oxydirende und reducirende Schmelzen dreimal wiederholt wird. Das beim ersten Schmelzen ablaufende Blei ist das reinste, und führt den Namen Jungfernblei, während man die zweite und dritte Schmelzung das Pressen nennt. In England giebt man den bei diesem Prozeß fallenden Bleistein, in der Regel bei einer neuen Schliechröstung mit auf, in Deutschland und Frankreich röstet man ihn in offenen Stadeln und verschmilzt ihn mit geeigneten Zuschlägen in niedrigen Schachtöfen.

Das auf dem einen oder andern Weg erhaltene Blei führt den Namen Werkblei, und enthält stets noch kleine Mengen anderer Metalle, sowie etwas Schwefel und Arsenik. Der Silbergehalt ist in der Regel so groß, daß sich seine Abscheidung durch die sog. Treibarbeit lohnt, welche bei dem Silber ausführlicher beschrieben wird, im allgemeinen aber darin besteht, daß man das Blei auf einen muldenförmigen runden Heerd eines Flammofens (Treibheerd), unter Zuströmen von Luft, einer oxydirenden Schmelzung unterwirft. Hierbei wird das Blei, als auch die in ihm enthaltenen fremden unedeln Metalle, sowie auch der Schwefel und das Arsenik, vollständig oxydirt, so daß man alles Blei als geschmolzenes Bleioxyd (Glätte) erhält, die zum größten Theil als solche abläuft, zum Theil sich aber in den Heerd einzieht. Um diese Glätte wieder

in Blei zu verwandeln, wird sie in kleinen Schachtöfen einer einfachen reducirenden Schmelzung (Glättefrischen) unterworfen. Dieses Blei ist dann viel reiner und namentlich frei von Gold und Silber, sowie von Schwefel, Arsenik und Eisen. Chemischrein erhält man das Blei nur dadurch, daß man krystallisirtes salpetersaures Bleioxyd glüht, und das erhaltene reine Oxyd mit Kohle reducirt.

Legirungen von Blei mit Zinn, Zink, Wismuth und Antimon. Das Blei legirt sich mit den meisten Metallen; am wichtigsten sind seine Legirungen mit dem Zinn, von denen mehrere viel leicht schmelzbarer sind als jedes der einzelnen Metalle für sich: so schmilzt eine Legirung, welche den Aequivalentverhältnissen $Pb_3\,Sn$ entspricht, bei 289°; $Pb\,.\,Sn$ bei 241°; $Pb\,Sn_2$ bei 196°; $Pb\,Sn_3$ bei 186°; $Pb\,Sn_5$ bei 194°. Ein geringer Bleigehalt, von 12 bis 18%, macht das Zinn härter, so daß es sich leicht auf der Drehbank verarbeiten läßt, auch ist dieser Gehalt an Blei bei der Anwendung des Zinnes zu Eßgeräthschaften nicht nachtheilig. Das gewöhnliche Bleiloth besteht aus 2 Th. Blei und 1 Th. Zinn, das Schnellloth der Klempner, aus gleichen Theilen beider Metalle. Eine Legirung mit 40% Blei ist die Masse der sog. Fahlunerbrillanten. Blei mit 25 bis 34% Antimon ist die Legirung der Buchdruckerlettern. Das Schrot enthält eine geringe Menge Arsenik. — Blei, Zinn und Wismuth geben sehr leicht schmelzbare Legirungen, mehrere davon schmelzen schon unter 100°; so besteht z. B. eine Legirung, welche man jetzt viel zum Abklatschen von Stempeln, Druckformen u. dgl. anwendet, aus 5 Th. Wismuth, 3 Th. Blei und 2 Th. Zinn. Zum Verzinnen eines wenig rostenden Weißblechs wendet man Zinn mit 5 bis 11% Zink an. Das Zink macht das Zinn dehnbarer und härter (unächtes Blattsilber). Zinn mit 9% Antimon ist ein weißes nicht anlaufendes, sehr politurfähiges Metallgemisch, das zu Leuchtern, Knöpfen u. dgl. benutzt wird. Zinn mit etwas Kupfer und Antimon liefern das métal d'Algier, aus dem man Klingeln verfertigt; ähnliche Legirungen sind das Pewter-, Queens- und Britannia-metal der Engländer. Eine vorzügliche Legirung zu Zapfenlagern für Locomotiven, besteht aus 8 Th. Antimon, 6 Th. Zinn und 4 Th. Kupfer.

Blei und Sauerstoff. Das Blei geht mit dem Sauerstoffe mehrere Verbindungen ein, von denen viele als selbständige Oxydationsstufen betrachtet werden, einige andere hingegen als Verbindungen dieser unter einander, wohin z. B. die Mennige gehört.

Bleisuboxyd $Pb_2O = 215$ oder 2690, in 100 Th. 96,28 Pb und 3,72 O. Es ist ein schwarzgraues Pulver, das erhitzt in Bleioxyd und metallisches Blei zerfällt. Dieselbe Zerlegung bewirken Säuren; an der Luft erhitzt verglimmt es zu Oxyd. Es ist in dem dunkelgrauen Ueberzug enthalten, mit dem sich das Blei in trockener Luft allmälig bedeckt; rein erhält man es durch Zersetzung des oxalsauren Bleioxyds in der Hitze.

Bleioxyd (Bleiglätte, Silberglätte, Massicot) $PbO = 111{,}6$ oder 1395, in 100 Th. 92,83 Pb und 7,17 O. Dasselbe ist ein röthlich oder grünlich gelbes Pulver, und wenn es geschmolzen wird, eine krystallinisch blätterige Masse. Es wird in sehr geringer Menge von reinem Wasser aufgelöst, leicht von Salpetersäure und Essigsäure, die damit lösliche Salze geben. Schwefelsäure und Salzsäure hingegen geben damit schwerlösliche Salze, und lösen deßhalb das Bleioxyd auch nur wenig auf. Aus seinen Salzen als Hydrat niedergeschlagen $PbO + HO$, ist es ein weißes Pulver. Gegen starke Basen spielt es auch die Rolle einer Säure und löst sich darin auf. Rein erhält man es durch Glühen des krystallisirten salpetersauren Bleioxyds; das von den Silberhütten in Handel kommende Oxyd (Glätte) ist nie ganz rein, sondern enthält meist noch Kupferoxyd. Das Bleioxyd hat eine ausgebreitete Anwendung in den Künsten und Gewerben.

Rothes Bleisuperoxyd $Pb_2O_3 = 231$ oder 2890, in 100 Th. 89,61 Pb und 10,39 O. Setzt man zu einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd, so lange Kalilauge, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst ist, und gießt dann unterchlorigsaures Natron hinzu, so entsteht ein rother Niederschlag. Dasselbe Oxyd bildet sich auch beim schwachen Glühen von fein vertheiltem Bleioxyd an der Luft, doch kann es hierdurch nie rein erhalten werden, sondern ist stets mit Bleioxyd gemischt; man betrachtet daher dieses so dargestellte schön rothe Oxyd Pb_3O_4 (Mennige) als eine Verbindung von Bleioxyd mit rothem Bleisuperoxyd $PbO + Pb_2O_3$. Diese Mennige, welche hauptsächlich als Malerfarbe, so wie zur Darstellung des Flintglases dient, wird in den Mennigbrennereien in großen Quantitäten entweder aus gemahlener Glätte, oder die feineren Sorten aus kohlensaurem Bleioxyd (Bleiweiß), durch anhaltendes Calciniren in einem flachen Muffelofen und langsames Erkalten, dargestellt. Glüht man diese Oxyde, so verlieren sie Sauerstoff und verwandeln sich in gelbes Oxyd; durch Oxalsäure werden sie ebenfalls unter Kohlensäure-Entwicklung, zu Oxyd reducirt; starke Essigsäure löst sie auf, doch zersetzt sich diese Lösung bald von selbst oder durch Verdünnung mit Wasser, in essigsaures Bleioxyd und braunes Bleisuperoxyd. Dieselbe Zersetzung erfahren sie durch Einwirkung von Salpetersäure. Hierauf gründet sich die Darstellung des braunen Bleisuperoxyds $PbO_2 = 119{,}6$ oder 1495, in 100 Th. 86,62 Pb und 13,38 O. Es ist ein tiefbraunes Pulver, das mit Salzsäure Chlor entwickelt, und wie seine Darstellung zeigt, in Salpetersäure unlöslich ist; setzt man aber die Auflösung eines organischen Körpers hinzu, so wird dieser auf Kosten des Sauerstoffs des Superoxyds oxydirt, und es löst sich salpetersaures Bleioxyd auf. Es absorbirt schweflige Säure, indem es sich in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt; läßt man Ammoniak darauf einwirken, so wird Wasser und salpetersaures Bleioxyd gebildet. Da es sich in kaustischen Alkalien auflöst, so hat man es wohl auch Bleisäure genannt.

Schwefel und Blei Pb S. Beide Elemente vereinigen sich leicht direkt beim Erhitzen. Dieselbe Verbindung erhält man als einen schwarzen Niederschlag beim Fällen eines Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium. Sie kommt in der Natur sehr verbreitet vor, indem sie den Bleiglanz (vgl. S. 254) ausmacht. Außer diesem Einfach-Schwefelblei existirt noch ein Halb-Schwefelblei, welches sich bei der Niederschlagarbeit bildet, und in großer Menge in dem Bleistein enthalten ist.

Haloidsalze.

Chlorblei (Bleichlorid, Hornblei) Pb Cl. Dasselbe kommt unter letzterem Namen als Mineral vor. Das künstlich auf nassem Weg dargestellte, bildet ein in feinen Nadeln krystallisirendes, weißes, schwerlösliches Salz, und bildet sich einfach durch Fällen eines löslichen Bleisalzes mittelst Chlorwasserstoffsäure; auch entsteht es durch direkte Einwirkung von Chlor auf geschmolzenes Blei. In geschmolzenem Zustand ist es hornartig und läßt sich mit dem Messer schneiden. Unter Casselergelb versteht man im Handel eine gelbe Malerfarbe, die ein basisches Chlorblei ist Pb Cl + 6 Pb O. Man erhält sie durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Salmiak mit 10 Th. Bleioxyd von krystallinisch blätteriger Struktur.

Mit dem Jod bildet das Blei ein in kochendem Wasser lösliches Jodblei, welches sich beim Erkalten in schönen goldgelben metallglänzenden Schüppchen ausscheidet.

Sauerstoffsalze.

Salpetersaures Bleioxyd Pb O . NO_5 = 166 oder 2070. Dasselbe krystallisirt in farblosen wasserfreien Octaëdern, löst sich in 7½ Th. kaltem Wasser, leichter in warmem, unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Salpetersäure. Erhitzt schmilzt es, zersetzt sich aber dabei, und hinterläßt reines Bleioxyd; man erhält es leicht durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in Salpetersäure. Es dient besonders in der Kattundruckerei zur Hervorbringung von verschiedenen gelben und rothen Bleifarben.

Schwefelsaures Bleioxyd (Bleivitriol) Pb O . SO_3 = 152 oder 1895. Dieses Salz findet sich in der Natur in der Form von farblosen geraden rhomboidischen Prismen. Das durch Fällen einer Bleisalzlösung mittelst Schwefelsäure erhaltene, ist ein schwerer weißer Niederschlag, der sich nur in sehr geringer Menge in Wasser löst, leichter in verdünnten Säuren. Es wird in den Kattunfabriken und Färbereien bei der Bereitung der essigsauren Thonerde aus Alaun und essigsaurem Bleioxyd, in großer Menge als Nebenprodukt gewonnen, weßhalb man es wohl mit Bleiweiß versetzt und zum Anstreichen braucht, oder man benutzt es zur Darstellung von Chromgelb.

Kohlensaures Bleioxyd (neutrales) Pb $\dot{C}$ = 134 oder 1670. Kommt in der Natur als Weißbleierz vor, und bildet entweder weiß bis

grau gefärbte diamantglänzende gerade rhombische Prismen, oder derbe und erdige Massen (Bleierde). Das aus neutralen Oxydsalzen mittelst kohlensauren Alkalien niedergeschlagene, ist ein weißes Pulver. Aus den basischen Bleisalzen schlagen sowohl Kohlensäure als kohlensaure Alkalien, eine Verbindung von kohlensaurem Bleioxyd mit Bleioxydhydrat $2\,PbO\,.\,CO_2 + PbO\,.\,HO$ nieder, welche Verbindung, wenn sie aus sehr basischen Salzen herrührte, mit noch mehr $PbO\,.\,CO_2$ gemengt ist. Solche Gemenge bilden das im Handel unter dem Namen Bleiweiß (Kremserweiß) bekannte Bleisalz. Für die Darstellung dieses wichtigen Farbmaterials befolgt man im Allgemeinen 3 verschiedene Methoden. 1) Die älteste ist die holländische Methode. — In großen viereckig gemauerten Räumen (Logen), stellt man auf eine Lage frischen Pferdemist oder feuchter Lohe, dicht neben einander, thönerne, innen gut glasurte Töpfe (von der Form gewöhnlicher Blumentöpfe), und bringt in diese etwas guten Holzessig; hierauf stellt man in jeden derselben eine dünne, gegossene, zu einer losen Spirale aufgerollte Bleiplatte; damit diese jedoch den Essig nicht berührt, legt man unter dieselbe einige Holzstückchen. Die so vorbereiteten Töpfe werden nun entweder mit Bleiplatten oder durch einen in umgekehrter Stellung aufgesetzten Topf bedeckt. Alsdann legt man über sämmtliche Töpfe Bohlen von Eichenholz, dann wieder eine Lage Mist, und baut so die Loge bis zu ihrer ganzen Höhe (15 bis 18 Fuß) auf. Durch die Zersetzung des Mistes steigert sich bald im ganzen Raum die Temperatur, die man 40° nicht überschreiten läßt. Hierbei oxydirt sich das Blei in der warmen, feuchten Atmosphäre rasch und verbindet sich mit dem Essigdampf zu einem sehr basischen essigsauren Bleioxyd, welches sofort wieder durch die, in Folge der Zersetzung des Mistes in reichlicher Menge sich entwickelnde Kohlensäure, in neutrales essigsaures Bleioxyd und in basisch kohlensaures Salz zerlegt wird. Ist nach mehreren Wochen das Blei fast vollständig in Bleiweiß umgewandelt, so nimmt man das ganze Beet auseinander, und reinigt mittelst eines Messers die schieferigen Krusten von den zerfressenen Bleiplatten. Das an den Deckplatten befindliche ist das reinste und wird gesondert gesammelt, und führt den Namen (Schieferweiß). Hierauf wird es gemahlen und geschlämmt und mit etwas Bleizuckerlösung zu einem dicken Brei angerührt und in konischen glasurten Thongefäßen geformt und getrocknet. Die ordinären Sorten werden gewöhnlich mit schwefelsaurem Bleioxyd, gemahlenem Schwerspath oder Kreide versetzt. — 2) Sehr verschieden von diesem Verfahren ist das französische: man bereitet hierbei zunächst in großen hölzernen Bottigen, die mit einer Rührvorrichtung versehen sind, durch Digestion von gemahlener reiner Bleiglätte mit Essig, eine Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd (Bleiessig), und zersetzt dieselbe in einem geeigneten kastenartigen Apparat durch freie Kohlensäure, welche entweder nur über die ausgebreitete Flüssigkeit hinstreicht, oder welche man mittelst Röhren, die viele kleine Oeffnungen haben, durch die Bleiflüssigkeit leitet, oder auch wohl durch einen Schacht, in welchem die Kohlensäure langsam in die Höhe steigt, in Form eines feinen Regens herabfallen

läßt. Je basischer die Bleilösung ist, um so rascher wird die Kohlensäure absorbirt und um so größere Menge $PbO . CO_2$ wird gebildet, welche Verbindung namentlich dem sich niederschlagenden Bleiweiß Körper verleiht, und es deckender macht. Ist alles überschüssige Bleioxyd aus der Lösung ausgefällt, so läßt man sich das Bleiweiß absetzen, und pumpt die erschöpfte neutrale essigsaure Bleioxydlösung in die Bottige zur Sättigung mit neuen Mengen Bleioxyd zurück. Die Kohlensäure entwickelt man entweder aus Kreide oder krystallinischem Kalkstein und Schwefel- oder Salzsäure, oder bereitet sie durch Verbrennen von schwefelfreien Coaks, in niedrigen Schachtöfen, in welchen man sie mit Kalkstein schichtet, der dann beim Brennen ebenfalls Kohlensäure entwickelt. In einzelnen Gegenden verwendet man mit Vortheil die an jenen Orten für sich oder mit Wasser gemischt zu Tage tretende, sehr reine Kohlensäure. Da das auf diesem Wege dargestellte Bleiweiß, in Folge seiner mehr krystallinischen Beschaffenheit, nicht ganz die Deckkraft hat wie das nach der holländischen Methode bereitete, so stellt man jetzt namentlich in England das Bleiweiß nach einer dritten Methode dar, welche gewissermaßen die beiden vorher beschriebenen vereinigt. Man bringt nämlich gemahlene Bleiglätte in große runde flache Bottige, besprengt sie mit Essig oder mit verdünnter Bleizuckerlösung, erwärmt sie durch einströmenden Dampf bis zu 36° und leitet unter fortwährendem Umrühren Kohlensäuregas hinein. Hierdurch wird das Bleioxyd in sehr kurzer Zeit in ein basisches Bleiweiß umgewandelt. Da es in der Regel noch viel Bleioxyd eingemengt enthält, so wird es durch Schlämmen davon befreit. Die letzte Umwandlung in kohlensaures Bleioxyd wird durch Liegenlassen an der Luft bewirkt, wenigstens wird hiedurch die Schönheit seiner rein weißen Farbe noch bedeutend erhöht.

Von den übrigen zahlreichen Bleisalzen sind hier nur noch zu erwähnen: das **phosphorsaure Bleioxyd** $3 PbO . PO_5$. Dasselbe findet sich in der Natur mit Chlorblei verbunden, und bildet das **Grün-** und **Braunbleierz**. Dieselbe Verbindung erhält man auf nassem Wege als einen weißen Niederschlag, durch langsames Eingießen von essigsaurem Bleioxyd in phosphorsaures Natron; setzt man umgekehrt die Lösung des phosphorsauren Natrons zur Bleilösung, so ist der Niederschlag $2 PbO . HO . PO_5$. **Kieselsaures Bleioxyd** bildet ein gelbliches durchsichtiges Glas, und wird leicht durch Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile erhalten. Es ist der wesentlichste Gemengtheil in vielen Glasuren, Emails und im Flintglas (s. S. 197).

Allgemeine Kennzeichen der Bleisalze. Die Bleisalze mit ungefärbten Säuren sind weiß oder farblos, nur einige basische Salze sind gelb. Schwefelsäure und auch Salzsäure gibt in ihren Lösungen bei nicht zu großer Verdünnung weiße Niederschläge, wovon letzterer in kochendem Wasser löslich ist; beide Niederschläge werden durch Schwefelwasserstoff schwarz. Kaustische Alkalien bilden darin einen weißen im Ueberschuß des Fällungsmittels löslichen Niederschlag; Ammoniak, kohlensaure und phosphorsaure

Alkalien geben darin permanente Niederschläge. Jodkalium und chromsaures Kali geben darin gelbe Niederschläge. Eisen, Zink und Zinn fällen metallisches Blei daraus. Mit Soda auf der Kohle vor dem Löthrohr behandelt, geben sie ein reguliniſches Bleikorn, während sich die Kohle schwach blaßgelb beschlägt. Die Bleisalze sind starke Gifte, und selbst die unlöslichen, als Bleiweiß ꝛc., wirken als schleichendes Gift höchst nachtheilig; besonders sind die Arbeiter in Bleiweißfabriken, sowie die Bleihüttenleute durch den Bleirauch der höchst schädlichen Wirkung des Bleies ausgesetzt. Als Gegenmittel wendet man verdünnte Schwefelsäure (Schwefelsäurelimonade), schwefelsaure Salze, Schwefelwasser und Schwefelbäder an.

Das Blei zählt ebenfalls zu den schon im Alterthum gekannten Metallen, auch verstand man schon damals die Bleiasche durch Calcination des Bleies darzustellen, auch die Mennigbrennerei ist einer der ältesten chemischen Industriezweige. Die wahre Zusammensetzung der Oxyde des Bleies wurde jedoch erst in der neuesten Zeit von Scheele, Dulong, Dumas, Winkelblech und vielen andern Chemikern ermittelt; ähnlich verhält es sich mit den meisten Bleisalzen.

Kupfer

Cuprum Cu = 31,72 oder 396,6.

Das Kupfer gehört zu den verbreitetsten Metallen, es findet sich in nicht unbeträchtlicher Menge gediegen, sonst aber in den mannigfachsten Verbindungen, namentlich mit Sauerstoff, mit Schwefel und Kohlensäure: als Kupferoxydul (Rothkupfererz), als kohlensaures Kupferoxyd (Kupferlasur $2\,CuO \,.\, CO_2 + CuO \,.\, HO$ und Malachit $CuO \,.\, CO_2 + CuO \,.\, HO$); als Schwefelkupfer (Kupferglanz, Kupferglaserz Cu_2S); als Schwefelkupfer mit Schwefeleisen (Buntkupfererz $3\,Cu_2S + Fe_2S_3$ und Kupferkies $Cu_2S + Fe_2S_3$); als Schwefelkupfer mit Schwefelantimon und Schwefelblei (Bournonit); als Schwefelkupfer mit wechselnden Mengen Schwefelsilber, Schwefelzink, Schwefeleisen und mit Schwefelantimon und Schwefelarsenik (Fahlerze); als Kupferschiefer (ein bituminöser Mergelschiefer, der mehrere dieser geschwefelten Kupfererze zugleich fein eingesprengt enthält). Alle diese Erze finden sich auf Gängen und Lagen im älteren Gebirge. Die wichtigsten Kupfererzlagerstätten sind in Europa zu Cornwallis in England, der Rammelsberg am Harz, Fahlun in Schweden, Norwegen, Ural und Altai in Rußland. Die berühmten Gruben von Chessy und St. Bel bei Lyon sind fast ganz erschöpft. Sehr reiche oxydirte Erze kommen in Amerika vor, in Peru, Chili, Cuba u. s. w., ebenso bei Adelaide in Neuholland. Bedeutende Massen von gediegenem Kupfer und Silber sind in der neueren Zeit in Nordamerika am Lake superior ge-

funden worden. Der Kupferschiefer, welcher besonders in Norddeutschland, namentlich am Südrande des Harzes, im Mannsfeldischen und im Kurhessischen, entwickelt ist, bildet das unterste Glied der in jenen Gegenden in großer Ausdehnung auftretenden Zechsteinformation. — Das Kupfer hat eine eigenthümliche rothe Farbe und lebhaften Metallglanz, besonders auf seinen Krystallflächen, welche entweder dem Octaëder, Hexaëder oder Dodecaëder angehören. Das in der Natur vorkommende gediegene Kupfer ist meist in baumförmigen verzweigten Massen krystallisirt. Sein spec. Gew. ist 8,78 bis 8,95. Es ist sehr geschmeidig und sehr dehnbar, namentlich in höherer Temperatur. Sein Schmelzpunkt liegt bei heller Rothglühhitze zwischen denen des Silbers und Goldes. Geht das Kupfer rasch aus dem flüssigen in den starren Zustand über, so dehnt es sich beträchtlich aus, auch scheint es, als ob das Kupfer während dem Schmelzen Sauerstoff aus der Luft absorbire, und ähnlich dem Silber, diesen beim Abkühlen wieder verliere; an der Luft geglüht, läuft es anfangs mit bunter Farbe an, wird dann rothbraun, indem es sich auf seiner Oberfläche in Oxydul verwandelt, welches bei längerem Glühen in Oxyduloxyd (Kupferhammerschlag) übergeht, und schwarz wird. In trockener Luft erhält es lange seine spiegelnde Oberfläche; dagegen in feuchter Luft bedeckt es sich allmälig mit einer grünen Rinde von kohlensaurem Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat. Salzsäure und Schwefelsäure lösen bei Abschluß der Luft das Kupfer in der Kälte nicht auf; in der Hitze zerlegt es die Schwefelsäure in schweflige Säure und Sauerstoff, auf Kosten des letzteren es sich oxydirt und in der überschüssigen Säure löst. Salpetersäure und Königswasser wirken aber energisch auf das Kupfer ein, und lösen es schon bei großer Verdünnung in der Kälte. Auch Cyankalium löst bei Abschluß der Luft fein vertheiltes Kupfer unter Wasserstoffentwicklung auf. Das Kupfer ist nächst dem Eisen das wichtigste Metall und wird je nach der sehr verschiedenen Zusammensetzung seiner Erze entweder auf verschiedenen hüttenmännischen Wegen, oder in neuerer Zeit auch auf nassem Wege in großen Quantitäten dargestellt.

Metallurgie des Kupfers. 1) Am einfachsten ist die Behandlung der oxydischen Erze (Rothkupfererz, Malachit und Kupferlasur). Dieselben werden nach einer einfachen Aufbereitung schwach geröstet, um das Wasser und die Kohlensäure auszutreiben, und eingesprengte kiesige Erze zu oxydiren, und dann unter einem Zuschlag von kupferreichen Schlacken und Kalkstein mit Holzkohlen oder guten schwefelfreien Coaks, in einem nur wenige Fuß hohen Schachtofen (Krummofen), der mit Vorheerd und Tiegel versehen ist, niedergeschmolzen. Die kieselreiche Gangart bildet mit dem Zuschlag von Kalk eine leicht schmelzbare Schlacke, die das in den Erzen enthalten gewesene Eisen leicht und vollständig verschlackt, zugleich aber auch eine geringe Menge Kupferoxydul aufnimmt, weßhalb sie stets noch einmal durchgeschmolzen wird. — Das hierbei fallende Kupfer (s. g. Schwarzkupfer) wird von Zeit zu Zeit mit der Schlacke in den Vortiegel abgestochen, und da es noch nicht hinreichend

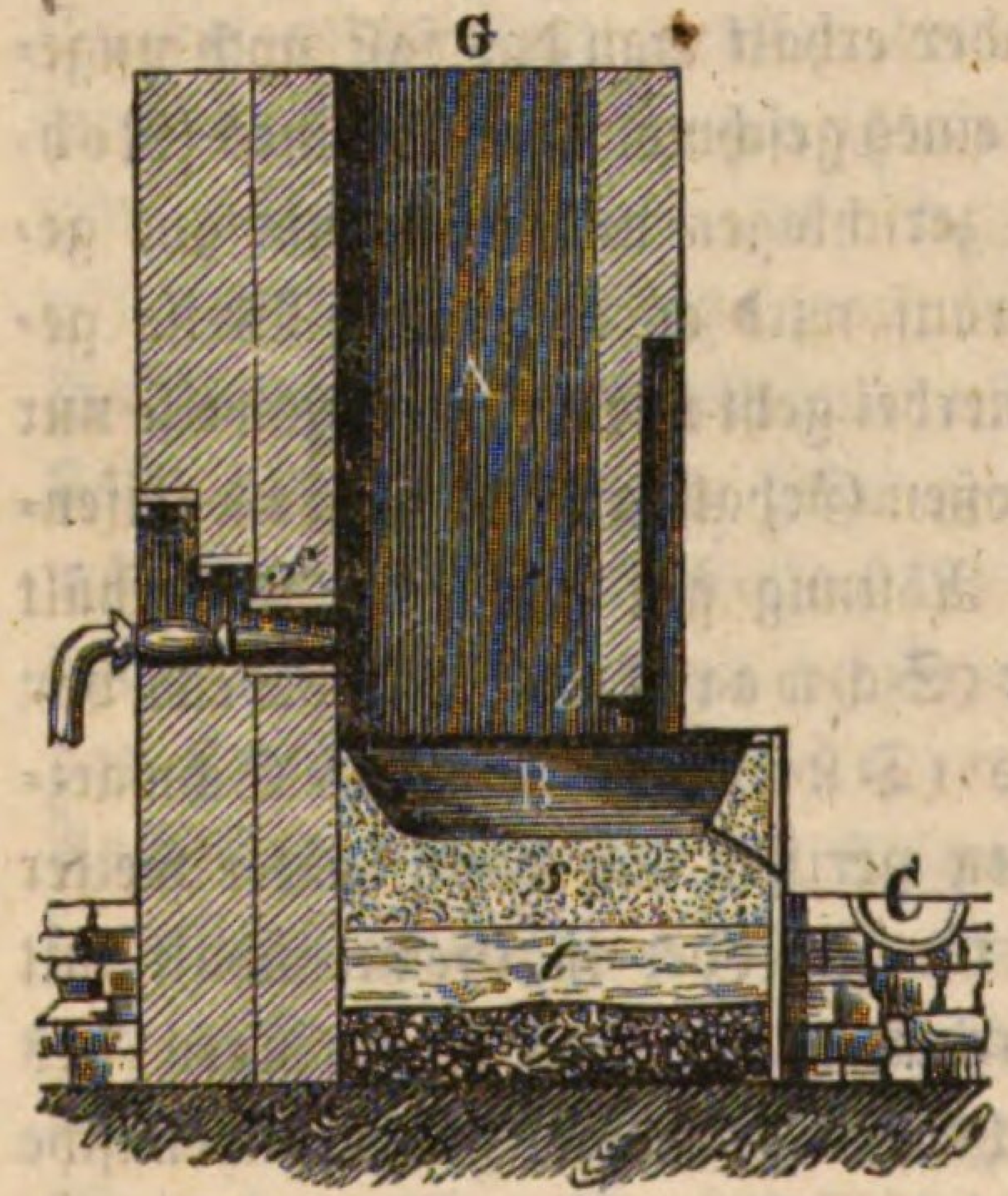
rein ist, und später noch einer oxydirenden Schmelzung ausgesetzt werden muß, so bringt man es in die Form von dünnen Scheiben (Rosetten oder Scheibenkupfer), indem man die Schlacke mit Wasser ablöscht, abzieht und die darunter erstarrte Kruste von Kupfer abreißt.

2) Viel weitläufiger und schwieriger ist die Verhüttung der geschwefelten Kupfererze, unter denen der Kupferkies das verbreitetste und somit das wichtigste aller Kupfererze ausmacht. Dieselben enthalten neben dem Schwefel auch beträchtliche Mengen Eisen, indem sowohl die Kupfererze selbst solches in chemischer Verbindung haben, als meistens auch noch Eisenkiese mit ihnen brechen. Diese sucht man durch eine gute Röstung in offenen Stadeln oder in kleinen Schachtöfen, oder in Flammöfen, so viel als möglich zu oxydiren, wobei Anfangs viel schweflige Säure entweicht, die man wohl auch zur Darstellung von Schwefelsäure benutzt. Alsdann werden die gerösteten Erze mit kieselerdereichen Zuschlägen und Schlacken mittelst Holzkohlen, Coaks oder Steinkohlen in Schacht- oder in Flammöfen niedergeschmolzen. Bei dieser ersten Schmelzung (Rohschmelzen) geht zwar schon ein beträchtlicher Theil des Eisenoxydes in die Schlacken, sonst aber erhält man das fast noch ungeänderte Erz, getrennt von der Gangart, in Form eines geschmolzenen Steines (Rohstein). Dieser wird von der Schlacke getrennt, zerschlagen und wiederum gut geröstet, bis er vollständig oxydirt erscheint. Hierauf wird er in gleicher Weise geschmolzen (Concentrationsschmelzen); hierbei geht wieder vorzugsweise nur das Eisen in die Schlacke, welche durch ihren großen Gehalt an kieselsaurem Eisenoxydul ganz blauschwarz erscheinen. War die Röstung gut geführt, so erhält man bei diesem Schmelzen schon unreines Kupfer (Schwarzkupfer), bedeckt von einer dünnen Schichte eines kupferreichen Steins (Dünnstein). Das Schwarzkupfer wird, wie früher angegeben, in Scheiben gerissen und dann später weiter gaar gemacht, der Dünnstein dagegen entweder für sich oder in Gemeinschaft mit dem Rohstein weiter auf Schwarzkupfer verarbeitet. — Das Ausbringen des Schwarzkupfers gründet sich nach diesem Verfahren auf die viel größere chemische Verwandtschaft des Kupfers zum Schwefel, als des Eisens zum Schwefel, welches letztere das Kupfer aber an Verwandtschaft zum Sauerstoff übertrifft. Das Kupfer eignet sich daher beim Schmelzen allen in der Beschickung noch vorhandenen Schwefel an, während das Eisen oxydirt als Eisenoxydul in die Schlacke geht. Die meist kieselreiche Gangart muß daher kräftige Basen beim Schmelzen vorfinden, damit sie leicht flüssig wird und kein Kupferoxydul in die Schlacken mit übergeht, auch muß aus diesem Grund beim Rohschmelzen schon hinreichend das Eisen oxydirt sein, indem sonst ein reines metallisches Eisen (Eisensäure) ausgeschieden wird. Gegenwart des Eisens in den geschwefelten Erzen ist daher besonders für die ersten Schmelzen nothwendig, indem es verhindert, daß das Kupfer in die Schlacke übergeht, es wird gewissermaßen durch das Eisen metallisch ausgefällt und von dem Schwefel gesammelt. Hierdurch wird es möglich, selbst sehr kupferarme Erze mit Vortheil auf Kupfer zu verhütten. Beim Rösten des Kupferrohsteins wird der größte Theil des Schwefelkupfers oxydirt, indem schweflige Säure entweicht und schwefelsaure

Salze entstehen. Das gebildete Kupferoxyd wirkt beim Concentrationsschmelzen zerlegend auf das noch vorhandene Schwefelkupfer, indem wieder schweflige Säure entweicht und metallisches Kupfer gewonnen wird. $2\,CuO + Cu_2S = 4\,Cu + SO_2$. War die Oxydation des Kupfersteins durch die Röstung zu weit vorgeschritten, so findet keine ordentliche Dünnsteinbildung mehr statt, man erhält schlechtes Schwarzkupfer und eine sehr kupferreiche Schlacke, indem dann durch die Zersetzung in dem gerösteten Stein beim Schmelzen die Bildung von Kupferoxydul fortwährend begünstigt wird; $6\,CuO + Cu_2S = 4\,Cu_2O + SO_2$. In solchen Fällen hilft man sich dadurch, daß man etwas rohes Erz der Beschickung zufügt.

Zu Fahlun in Schweden, wo selbst ein sehr ausgedehnter Kupferhüttenbetrieb schon seit mehreren hundert Jahren im Gange ist, schmilzt man die kiesigen Erze in s. g. weiten Sumpföfen. Dieselben sind ungefähr 8 Fuß hoch und haben, wie Fig. 44 zeigt, einen weiten geraden viereckigen Schacht A, einen Heerd oder Sumpf B, welcher zum Theil als Vorheerd aus dem Ofen hervorragt und vorn durch eiserne Platten zusammen gehalten wird; er steht mit einem Vortiegel C durch eine Stichöffnung in Verbindung. Bei der Weite des Ofens sind drei Formöffnungen f nothwendig, die in der Rückwand des Ofens dicht neben einander, in geringer Höhe über der Bruftöffnung b, liegen. Der ganze Ofen ist von Granit construirt, der Heerd aber aus einer Schicht Schlacken s, einer Lage Thon t, und einer Gestübbeschicht g geformt. Die gattirten Erze enthalten in Fahlun im Durchschnitt 2 bis 3% Kupfer, sie werden mit dem nöthigen Brennmaterial bei G aufgegeben und rasch niedergeschmolzen. Die Schlacke wird fortwährend abgezogen und innerhalb 36 Stunden nur einmal abgestochen. Die Menge des Rohsteins variirt dabei von 25 bis 60 Ctr.; von 100 Ctr. Beschickung erhält man im Durchschnitt 14 bis 18 Ctr. Rohstein mit 8 bis 12% Kupfergehalt. Der Rohstein wird dann 6 bis 8 Wochen lang in offenen Stadeln viermal geröstet und in ähnlichen, nur etwas engeren Oefen, weiter auf Schwarzkupfer verschmolzen.

Fig. 44.

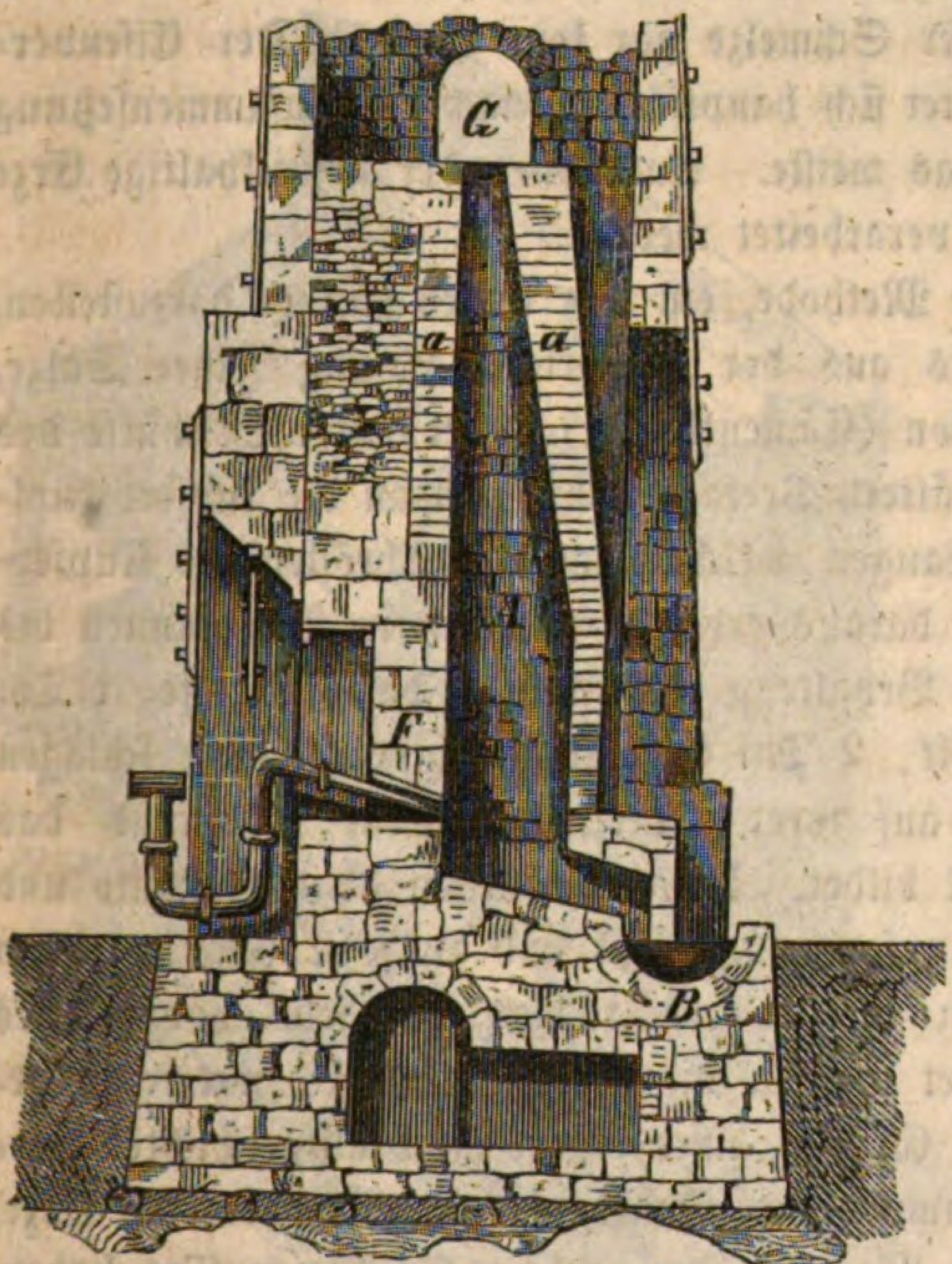


In England, welches jetzt die bedeutendste Kupferproduktion hat, indem daselbst viele überseeische Erze verschmolzen werden, führt man nicht allein das Rösten, sondern auch das Schmelzen in großen Flammöfen, die mit Anthracit geheizt werden, aus. Der Rohstein (Bronzestein) wird durch Eingießen in Wasser granulirt, geröstet und in engeren Flammöfen entweder für sich oder mit oxydirten Erzen weiter verschmolzen; die hierbei fallenden Steine unterscheidet man in blaue und weiße; der weiße wird alsdann einem sehr oxydirenden Gange des Ofens ausgesetzt und später bei steigender Temperatur geschmolzen;

hiedurch erhält man Rothkupfer (Blasenkupfer), reiner als Schwarzkupfer, und eine sehr kupferreiche Schlacke, die beim Durchschmelzen des Bronzesteins zugeschlagen wird.

3) Am umständlichsten ist die Verhüttung des Kupferschiefers. Derselbe wird auf Beete von Reißholz geschichtet und geröstet; hiebei brennt er in Folge seines beträchtlichen Bitumengehaltes, einmal entzündet, in der Regel von selbst fort. Er wird hierbei aufgelockert, verliert seine dunkle Farbe, entwickelt in einem geringen Grad schweflige Säure und wird gelb oder roth, indem sich seine Metalle oxydiren, dann gattirt man ihn nach seiner Schmelzbarkeit und verschmilzt ihn, um zunächst den spärlichen Erzgehalt zu sammeln, mit einem Zuschlag von Schlacken und etwas Flußspath, in einem Gebläseschachtofen durch. Die im Mannsfeldischen und zu Richelsdorf in Kurhessen angewandten Oefen sind sich sehr ähnlich, sie bestehen (Fig. 45) in einem etwa 15 bis 18 F. hohen sich nach unten etwas erweiternden Sumpfofen A, mit Vortiegel oder Spurtiegel B, der je nach seinen Dimensionen eine oder zwei Formen F hat. Ihr Gestelle ist aus kieseligem Sandstein construirt, während der obere Theil a des Schachts meist aus gebrannten Steinen aufgemauert wird. Durch das Schieferschmelzen erhält man eine dunkle glasige Schlacke, und einen Kupferstein von etwa 30% Kupfergehalt. Dieser Rohstein wird zerschlagen und drei bis viermal in offenen Stadeln geröstet. Hierbei schmilzt das Schwefeleisen nicht selten zu dicken Knollen zusammen, weßhalb man nach dem jedesmaligen Rösten den Stein sortirt und die anhängenden Schwefeleisenmassen herausschlägt. Hierauf schmilzt man den gerösteten Rohstein (Spurrost) wieder mit Schlackenzuschlag im Schachtofen nieder, wodurch der Spurstein, ein Kupferstein mit ungefähr 50% Kupfer, erhalten wird. Dieser wird wieder in 4 bis 8 Feuern geröstet und bildet dann den sog. Gaarrost; dieser wird, ehe er wieder in den Ofen gelangt, mit Wasser ausgelaugt, wodurch man eine große Menge Kupfervitriollösung erhält, die in Bleipfannen so weit abgedampft wird, daß bei dem Erkalten der Vitriol herauskrystallisirt. Bei der nochmaligen Schmelzung liefert er dann endlich Schwarzkupfer, und einen sehr kupferreichen Dünnstein, der nach einmaligem Rösten dem Gaarrostschmelzen zugesetzt wird.

Fig. 45.



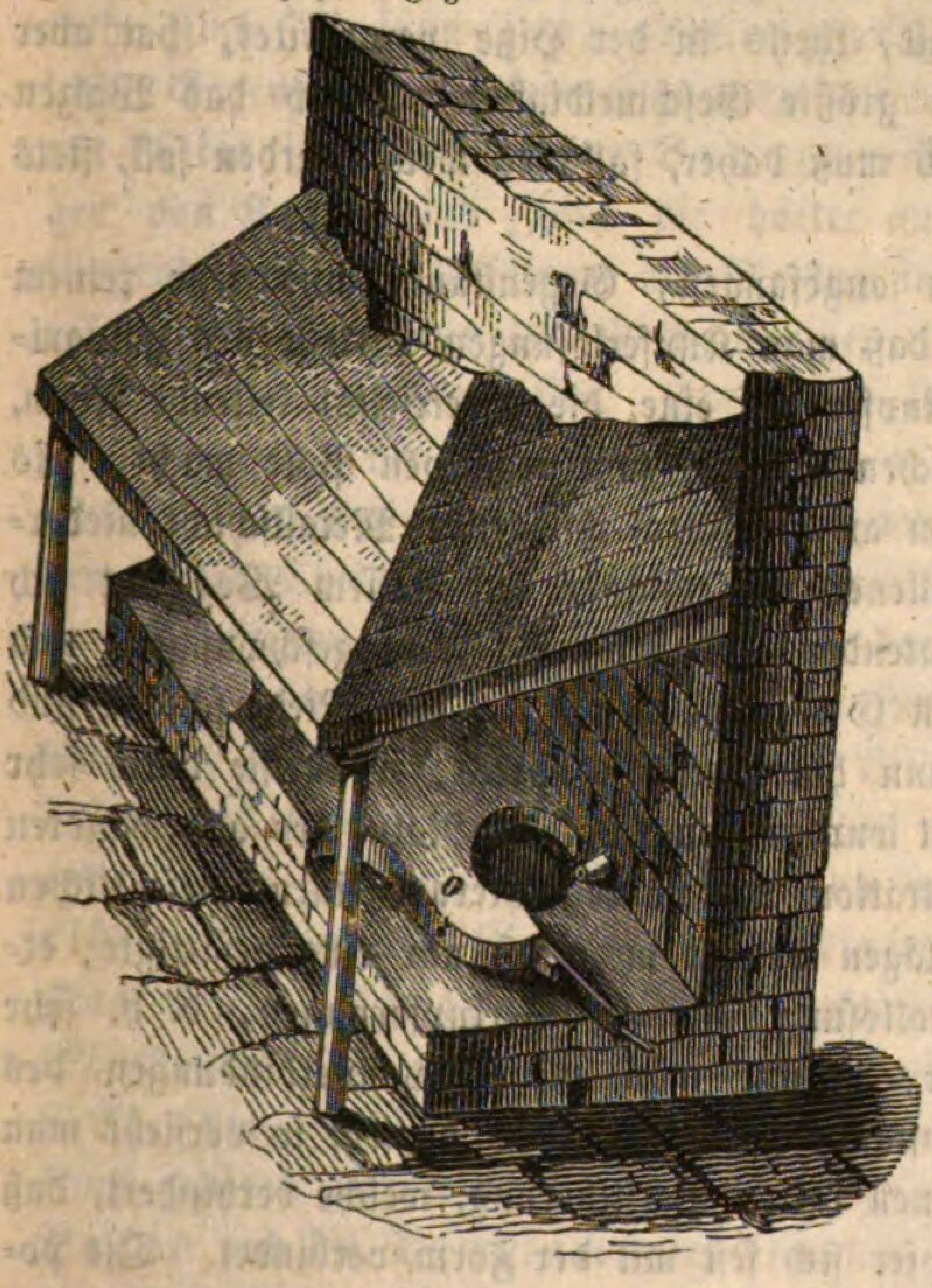
4) In neuerer Zeit hat man in England mit gutem Erfolg versucht, das Kupfer durch eine Art Niederschlagarbeit mittelst Roh- oder Stabeisen bei dem Schmelzen aus der kupferreichen Schlacke, metallisch niederzuschlagen. Man ist dabei stehen geblieben, das gut geröstete Erz gleichzeitig mit einem Zuschlag von Kalkstein, Sand und Schlacke, nebst Holz oder Steinkohlen, auf dem angeheizten Heerd eines Flammofens rasch zum Schmelzen zu bringen, und alsdann in die mit Kohlen überdeckte Beschickung 6 Fuß lange Eisenstangen, im Gesammtgewicht von etwa 80 Pf., so einzulegen, daß das Eisen nur mit der oben aufschwimmenden Schlacke in Berührung kommt. Die Eisenstangen werden alle halbe Stunden umgelegt und dabei von anhängenden Schlacken gereinigt, während man inzwischen die Beschickung mit Stangen von grünem Holz fleißig umrührt. Schon nach 3 bis 4 Stunden ist die Schlacke, welche Anfangs das Kupfer der gerösteten Erze gelöst enthielt, fast vollständig entkupfert, worauf man den Rest des Eisens herausnimmt und das Kupfer absticht. Waren die Erze gut geröstet, so fällt bei dieser Schmelze gar kein Stein. Der Eisenverbrauch ist sehr verschieden und richtet sich hauptsächlich nach der Zusammensetzung der Erze; die kiesigen erfordern das meiste. Antimon- oder arsenikhaltige Erze können nicht nach dieser Methode verarbeitet werden.

5) Eine zum Theil schon alte Methode, ein sehr reines Kupfer darzustellen, ist das Niederschlagen des Kupfers aus der wässerigen Lösung seiner Salze, entweder durch einfache Cämentation (Cämentkupfer), oder unter Mithülfe des galvanischen Stroms. Nach dem ältern Verfahren bringt man die kupfervitriolhaltigen Grubenwasser, sowie die Laugen, welche nach dem Abrösten der Kupfersteine durch Ausziehen mit Wasser daraus erhalten wurden, in Bleipfannen bis zu 24^{0} B concentrirt, in große Behälter, und bringt dann für je 1 Th. Kupfer, welches die Lösung enthält, 2 Th. Eisenabfälle hinein; diese schlagen das Kupfer unzusammenhängend auf ihrer Oberfläche nieder, während das Eisen sich auflöst und Eisenvitriol bildet. Das vom Eisen abgeschlämmte und ausgewaschene Cämentkupfer wird zusammengepreßt und zu je 2 Ctr. in einem kleinen Flammofen eingeschmolzen; hierbei erhält man ein sehr vorzügliches Schwarzkupfer. Gegenwärtig leitet man in die gerösteten Erze, welche in gemauerten, mit Blei ausgekleideten Gruben, über einem Rost aufgeschichtet werden, schweflige Säure, Wasserdampf und Stickoxydgas. Nachdem die Erze, in einem Zeitraum von dreimal 8 Wochen, drei solche Gruben passirt haben, und inzwischen öfters mit der sich in den Gruben ansammelnden Lauge begossen wurden, sind sie vollständig erschöpft. Um das Kupfer aus solchen Lösungen reiner und zusammenhängend niederzuschlagen, gießt man sie in große Holzkästen, schichtet darüber mit Vorsicht eine specifisch leichtere Eisenvitriollösung, und stellt alsdann in diese doppelschichtige Lösung, in geringer Entfernung von einander, abwechselnd Platten von Gußeisen und verbleitem Eisenblech, die man durch einen Kupferstreifen mit einander in metallische Verbindung setzt. Der durch diese Anordnung erregte galvanische Strom zerlegt die Kupfervitriollösung und es scheidet sich auf den Bleitafeln das Kupfer als eine poröse aber zusam-

menhängende Masse ab, die man durch Ausglühen und Walzen sofort in dichte Kupferbleche verwandeln kann.

Das Schwarzkupfer, welches man durch die bis dahin beschriebene Kupferhüttenprozesse gewinnt, enthält stets noch eine kleine Menge Schwefel, Arsenik und Antimon, sowie eine Anzahl fremder Metalle, als Eisen, Nickel, Blei, und häufig auch Silber. Ist der Gehalt des letzteren beträchtlich, so wird dieses vor der weiteren Bearbeitung des Schwarzkupfers, wie es bei dem Silber näher angegeben wird, daraus abgeschieden. Ist dies nicht der Fall, so unterwirft man das Schwarzkupfer, zur Beseitigung seiner fremden Bestandtheile, einer sehr oxydirenden Schmelzung, indem man es in kleinen offenen Heerden (Gaarheerd) (Fig. 46) vor einem kräftigen Gebläse mit Holzkohlen niederschmilzt. Die Heerde sind den gewöhnlichen Eisenfrischfeuern sehr ähnlich, und unterscheiden sich von diesen, wie Fig. 46 zeigt, hauptsächlich nur durch die verschiedene Form der Heerdgrube, die hier rund ist und aus schwerem Gestübbe, oder aus einem Gemenge von Thon und Gestübbe geformt wird. Schmilzt man darin das Kupfer ein, so oxydiren sich, neben vielem Kupfer, vorzugsweise die fremden Metalle, sowie der Schwefel, das Arsenik und das Antimon, welche letzteren mit weißem Rauch verdampfen, und zu deren Abführung in einiger Höhe über dem Heerd ein Rauchmantel angebracht ist. Die sich bildenden Metalloxyde schmelzen mit der Kieselerde des Heerdes und der Asche der Kohle zu einer sehr kupferreichen Schlacke zusammen, deren Bildung bei einem größern Gehalt an Blei, man durch Aufstreuen von reinem Quarzsand begünstigt. Hat sich eine größere Menge Schlacke in dem Heerd angesammelt, so läßt man sie durch die Oeffnung o ab und schafft sie für die weitere Bearbeitung auf Schwarzkupfer, auf den Hohofen. Sobald das Kupfer, an einer unter dem Hammer geprüften Probe, sich als gaar erweist, mäßigt man das Feuer, rührt es mit Stangen von grünem Holze um und gießt Wasser auf das geschmolzene Kupfer, wodurch es auf seiner Oberfläche erstarrt, und reißt die erstarrte Scheibe (Rosette) sofort ab. Die ersten Rosetten sind am feinsten, die letzte, welche in dem Heerd selbst erstarrt, führt den Namen Kupferkönig. Wird das Gaar-

Fig. 46.



machen richtig geführt, so sind die fremden Metalle vollständig beseitigt, was um so nöthiger ist, als sie größtentheils schon in der geringsten Menge dem Kupfer beigemischt, dessen guter Beschaffenheit schaden; so ist z. B. 1% Blei hinreichend, das Kupfer zu den meisten Zwecken ganz unbrauchbar zu machen, eine Spur Eisen macht es brüchig, 0,6% Zinn macht es rothbrüchig; 0,2% Kohle macht es blaßroth, stark glänzend und so brüchig, daß es in der Rothglühhitze zerbröckelt; schon 0,05% Kohle reicht hin, es in der Hitze schieferig zu machen. Schwieriger, als diese Metalle und die Kohle, ist beim Gaarmachen ein Gehalt an Kupferoxydul zu beseitigen, von dem das Kupfer bis zu 3% aufnehmen kann. Da dieses dem Kupfer ebenfalls seine Geschmeidigkeit raubt, so ist das Gaarkupfer in den seltensten Fällen hammergaar, es muß deßhalb vor dem weitern Verarbeiten durch eine delicate reducirende Schmelzung unter einer Kohlendecke vollständig vom Oxydul befreit werden, ohne daß man dabei aber dem Kupfer Gelegenheit gäbe, wieder Kohle aufzunehmen.

Das Kupfer wird theils kalt, theils in der Hitze verarbeitet, hat aber bei beginnender Rothglühhitze die größte Geschmeidigkeit. Durch das Walzen oder Hämmern wird es hart, und muß daher, falls es weich werden soll, stets erst wieder ausgeglüht werden.

Seit einiger Zeit hat man angefangen, Gegenstände aus sehr reinem Kupfer in der Art darzustellen, daß man Kupferlösungen mittelst des galvanischen Stroms zersetzt und das Kupfer auf eine, die Electricität leitende Form, welche man im Kreis des electrischen Stroms zum negativen Pole macht, als eine zusammenhängende, sich genau an die Form anlegende Metallschicht niederschlägt. Diese Anfertigung metallener Gegenstände auf nassem Weg hat sich gegenwärtig schon zu einem bedeutenden Industriezweig emporgeschwungen, und führt im Allgemeinen den Namen **Galvanoplastik**. Die Niederschläge sind meistens krystallinisch und nur dann hinreichend cohärent, wenn sie durch sehr schwache electrische Ströme erzeugt wurden; auch hat die Natur des angewandten Kupfersalzes, sowie die Concentration der Lösung hierauf einen wesentlichen Einfluß. Zu stärkeren Niederschlägen wendet man fast nur eine gesättigte, etwas sauer gemachte Kupfervitriollösung an; zu Verkupferungen, d. h. sehr dünnen Ueberzügen von Kupfer, benutzt man meist Cyanverbindungen des Kupfers. Sollen kupferne Gegenstände selbst als Form dienen, so versieht man sie vorher mit einer äußerst dünnen kalten Versilberung, welche verhindert, daß das darauf niedergeschlagene Kupfer sich fest mit der Form verbindet. Die poröse und bröckelige Beschaffenheit kann man dem galvanoplastischen Kupfer durch schwaches Ausglühen nehmen.

Kupferlegirungen. Das Kupfer vereinigt sich leicht mit den meisten Metallen und liefert mit einigen der vorhergehenden sehr wichtige Legirungen, von denen das **Messing** die bekannteste ist. Dasselbe besteht im Durchschnitt aus 70 Th. Kupfer und 30 Th. Zink und hat ein spec. Gew. von 8,0 bis 8,5. Seine schöne gelbe Farbe läuft nicht so leicht an als die des

Kupfers; es ist härter als Kupfer, leichter schmelzbar und läßt sich besser gießen als das Kupfer. Bis zu 100° ist es geschmeidig und dehnbar, bei höherer Temperatur wird es spröde und brüchig; das durch Walzen oder Hämmern hart gewordene Messing wird durch Ausglühen wieder weich. Das Messing stellte man früher direkt aus Kupfer und Zinkerzen dar, jetzt jedoch legirt man beide Metalle, indem man sie in Granalien verwandelt und in eigenen tonnenförmigen Oefen, in großen Thontiegeln zusammenschmilzt, wobei man berücksichtigen muß, daß stets ein Theil des Zinks verbrennt. Ein geringer Bleigehalt macht es zwar brüchiger, aber es wird trockener, d. h. es läßt sich besser feilen. Ein sehr gußfähiges, zum Vergolden geeignetes Messing, besteht aus 64 Th. Kupfer, 33 Th. Zink, 2 Th. Zinn und 1 Th. Blei. — Tomback, Rothguß, unächtes Blattgold sind alle verschiedene Messingsorten mit einem größeren Kupfergehalt. Das Messing dient häufig als Loth für Kupfer. Messing löthet man hingegen mit einer Legirung von Messing mit mehr Zink (Messingloth, Schlagloth), feinere Gegenstände mit Silberloth. Gegenstände, die keine Hitze auszuhalten haben, mit Schnellloth (Messing mit $^1/_5$ bis $^1/_6$ Zinn). Unter Bronze versteht man sehr verschiedene Legirungen von Kupfer und Zinn, die härter und spröder, aber auch leichtflüssiger, klingender und politurfähiger als Messing sind, mehrere derselben erlangen durch rasches Abkühlen aus der Rothglühhitze, einen gewissen Grad von Ductilität, so daß sie sich prägen lassen. Ein großer Uebelstand bei größeren Gußstücken aus Bronze ist der, daß sie bei langsamem Abkühlen leicht in verschiedene Legirungen zerfallen, von denen sich die zinnreicheren, als specifisch leichter, in den obern Theilen der Formen ansammeln. Das spec. Gew. der Bronze variirt zwischen 8,7 bis 8,9. Einige der wichtigeren Bronzen sind: das Kanonengut, es enthält 9 bis 10% Zinn; die Glockenspeise, mit 22 bis 25% Zinn; die neuere Bronze für Bildsäulen, ebenso für Maschinentheile, besteht aus Kupfer mit 10 bis 30% Zink und 2 bis 5% Zinn, und häufig etwas Blei; hierdurch unterscheidet sich die moderne Bronze von den Antiken, welche aus 85 bis 97 Th. Kupfer und 15 bis 3% Zinn bestehen. Das Spiegelmetall der Telescopspiegel enthält 33% Zinn und 1 bis 2% Arsenik. In England benutzt man eine Legirung aus 79 Th. Kupfer, 8 Th. Zinn, 8 Th. Blei und 5 Th. Zink als Zapfenlager für Locomotiven. Auch gehören hierher die sehr tönenden Mischungen, aus denen die türkischen Becken und die Tam-tams der Chinesen bestehen, sie werden erst dadurch so tönend, daß man sie nach vollendetem Guß in Wasser ablöscht und dann hämmert. Eine in neuerer Zeit immer häufiger angewandt werdende Legirung ist das Neusilber (Argentan, Packfong): dasselbe besteht aus Kupfer, Nickel und Zink. Es ist fast silberweiß, mit einem Stich ins graue, und ist um so weißer, je mehr Nickel es enthält. Es ist härter und fester als Silber und Messing, und bei reiner Beschaffenheit der Metalle, namentlich des Nickels, in der Kälte sehr dehnbar, und erlangt, falls es bei der Verarbeitung hart und spröde geworden ist, durch Ausglühen seine Geschmeidigkeit wieder. Von sau-

ren Speisen wird es noch weniger angegriffen als 12löthig Silber. Da beim Legiren stets ein Theil des Zinks verbrennt, so legirt man erst das Kupfer mit dem Nickel und setzt später erst das Zink oder eine Legirung von Kupfer und Zink hinzu, wodurch die Schmelzwärme sehr erniedrigt wird. Seine Zusammensetzung variirt sehr und damit auch sein spec. Gew. von 8,4 bis 8,7. Im Allgemeinen legirt man 8 Th. Kupfer mit 2 bis 3 Th. Zink, und 2 bis 4 Th. Nickel. Eine ähnliche, in Frankreich vielfach benutzte, sehr silberähnliche Legirung ist das Meillechor; dasselbe besteht aus 50 Th. Kupfer, 30 Th. Nickel, 15 Th. Zink, 3 Th. Eisen und 2 Th. Zinn.

Kupfer und Sauerstoff. Das Kupfer hat zwei Oxyde, ein Oxydul und ein Oxyd, die beide sehr leicht reducirbar sind. Das Kupferoxydul, $Cu_2O = 71,4$ oder 893, in 100 Th. 88,8 Cu und 11,2 O, findet sich in der Natur in schönen rothen Octaëdern als krystallisirtes Rothkupfererz. Das künstlich dargestellte ist ein hellrothes, krystallinisches oder amorphes Pulver. Auch hat es ein gelbes Hydrat, das nach der Formel $4\,Cu_2\,O + HO$ zusammengesetzt ist. An der Luft erhitzt verwandelt sich das Kupferoxydul in schwarzes Kupferoxyd. Von Säuren wird es leicht aufgelöst und bildet damit Salze, die aber immer Oxydsalze mit eingemengt enthalten. Auch in Ammoniak löst sich das Kupferoxydulhydrat leicht auf; die anfangs farblose Flüssigkeit wird an der Luft aber schnell blau. Die Glasflüsse färbt das Kupferoxydul tief rubinroth, indem es sich als rother Körper beim Erkalten darin ausscheidet, so daß das Glas durch einen größeren Gehalt vollständig undurchsichtig wird. — Das Kupferoxydul bildet sich mit Oxyd gemengt beim Glühen von Kupfer an der Luft, oder durch Glühen von 5 Th. Kupferoxyd mit 4 Th. fein vertheiltem Kupfer in verschlossenen Gefäßen, oder auf nassem Wege durch Kochen einer Kupfervitriollösung mit Traubenzucker und Aetzkali. Das Hydrat erhält man durch Fällen der Kupferchlorürlösung mittelst kaustischem Alkali. Das Kupferoxyd, $CuO = 39,7$ oder 496, in 100 Th. 79,86 Cu und 20,14 O, bildet sich beim anhaltenden Glühen von Kupfer an der Luft, reiner durch Auflösen des Kupfers in Salpetersäure und Glühen des salpetersauren Salzes; als blaues Hydrat, $CuO + HO$, erhält man es durch Niederschlagen eines Kupferoxydsalzes mittelst Kalilauge. Dieser Niederschlag verliert aber schon beim Kochen seine Hydratwasser und verwandelt sich in schwarzes Oxyd. Dieses Hydrat wird als Farbe benützt und kommt, mit verschiedenen Substanzen versetzt, unter den Namen Bremerblau, Mineralblau in den Handel. Das Oxyd löst sich leicht in Säuren auf und bildet damit zahlreiche Salze; auch in Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak ist es mit blauer Farbe löslich; in den Glasflüssen löst es sich mit tief blaugrüner Farbe auf.

Kupfer und Schwefel. Die dem Oxydul entsprechende Verbindung $Cu_2\,S$, kommt, wie früher angeführt, vorzugsweise in der Natur vor, und bildet den Kupferglanz, sowie den wesentlichsten Bestandtheil des Kupferkieses und des Buntkupfererzes. Künstlich erhält man es durch

Zusammenschmelzen von Kupfer und Schwefel, welches unter lebhafter Feuererscheinung vor sich geht, als eine grauschwarze spröde Masse. Das aus einer Kupferoxydullösung durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelkupfer bildet einen schwarzen Niederschlag, der sich an der Luft schnell oxydirt. Das dem Oxyd entsprechende Schwefelkupfer = $Cu\,S$ kommt nur sehr selten in der Natur als sog. Kupferindig vor. Auf trockenem Wege hat man diese Verbindung noch nicht erhalten können, sie bildet sich aber stets beim Fällen eines Kupferoxydsalzes durch Schwefelwasserstoff; auch dieser schwarze Niederschlag oxydirt sich rasch an der Luft zu schwefelsaurem Kupferoxyd.

Mit Selén, Phosphor, Arsenik und Antimon vereinigt sich das Kupfer ebenfalls sehr leicht zu hellen, oft ganz weißen spröden Verbindungen. Auch mit dem Stickstoff geht es eine Verbindung = $Cu_6\,N$ ein, die sich in der Glühhitze in ihre Bestandtheile zerlegt.

Haloidsalze.

Chlorkupfer. Führt man einen bis zum Glühen erhitzten Kupferdraht in eine Flasche mit Chlorgas ein, so fährt er fort zu glühen, indem geschmolzenes Kupferchlorür Cu_2Cl davon abtropft, welches zu einer bräunlichen krystallinischen Masse erstarrt. Auf nassem Wege erhält man das Chlorür durch Digestion von fein vertheiltem metallischem Kupfer mit einer Lösung von Kupferchlorid. In diesem Zustand bildet es ein in Wasser nur wenig lösliches weißes Pulver, das sich in warmer Salzsäure zu einer braunen Flüssigkeit auflöst, die bei gehöriger Verdünnung farblos erscheint. Das Kupferchlorid $Cu\,Cl$ entsteht durch gelindes Erhitzen von Kupfer in überschüssigem Chlorgas, oder durch Auflösen von Kupfer in Königswasser oder von Kupferoxyd in Salzsäure. Wasserfrei ist es ein schmelzbares zerfließliches gelbbraunes Pulver, das in hoher Temperatur einen Theil seines Chlors verliert. Mit 4 Aeq. Wasser krystallisirt es in schön grünen Nadeln, die zu einer blauen Lösung an der Luft zerfließen; seine Lösung in Alkohol brennt mit schön grüner Flamme.

Sauerstoffsalze.

Schwefelsaures Kupferoxyd (Kupfervitriol, blauer-, cyprischer Vitriol) $Cu\,O\,.\,SO_3 + 5\,HO$. Das in der Natur vorkommende ist niemals rein; es wird, wie schon bei der Verhüttung geschwefelter Kupfererze angegeben wurde, in großer Menge durch Auslaugen der gerösteten Kupfersteine dargestellt. Reiner erhält man dieses wichtige Salz durch Rösten und Verwittern von künstlich bereitetem Schwefelkupfer. Man erhitzt alte Kupferbleche in einem Flammofen bis zum schwachen Rothglühen und streut alsdann gepulverten Schwefel darauf, welcher sich sofort mit dem Kupfer unter Erglühen der ganzen Bleche verbindet. Das Schwefelkupfer wird gepulvert, geröstet und in großen mit Blei ausgeschlagenen Kästen befeuchtet und sich oxy-

diren lassen. Auch erhält man jetzt viel Kupfervitriol als Nebenprodukt in den Münzen, beim Beitzen der geglühten kupferhaltigen Silbermünzen, so wie bei der Scheidung des Silbers vom Kupfer durch Schwefelsäure. Da der Kupfervitriol häufig Eisen enthält, so digerirt man seine Lösung mit kohlensaurem Kupferoxydhydrat, wodurch das Eisen niedergeschlagen wird. Der Kupfervitriol bildet schöne durchsichtige lasurblaue schiefe rhomboidische Krystalle, wird an der Luft trübe, indem er oberflächlich verwittert; erhitzt schmilzt er in seinem Krystallwasser und hinterläßt bläulich weißes wasserfreies Salz, das in noch höherer Temperatur vollständig zersetzt wird und Kupferoxyd zurückläßt.

Er ist in 4 Th. kaltem Wasser löslich, leichter in warmem, nicht in Alkohol. Der Kupfervitriol hat vielfache Anwendung; behufs der Färberei stellt man auch verschiedene Gemenge von Kupfervitriol mit Eisenvitriol (gemischter Vitriol) dar.

Salpetersaures Kupferoxyd $CuO . NO_5 + 3 HO$ bildet sich leicht durch Auflösen von Kupfer oder Kupferoxyd in Salpetersäure. Beim Abdampfen wird es in blauen sehr zerfließlichen Krystallen erhalten, die in der Hitze schmelzen und sich in Kupferoxyd verwandeln.

Kohlensaures Kupferoxyd. Dasselbe bildet mehrere Verbindungen, von denen zwei in der Natur vorkommen, die Kupferlasur $2 CuO . CO_2 + CuO . HO$ und der Malachit $2 CuO . CO_2 + HO$. Die erstere Verbindung kann bis jetzt nicht künstlich dargestellt werden, was um so mehr zu bedauern ist, als die Kupferlasur in gemahlenem Zustand eine unserer schönsten blauen Farben bildet, die im Handel unter dem Namen Bergblau vorkommt. Eine blaue Farbe, die man aus einem Gemisch einer Kupfervitriollösung und Kochsalzlösung mittelst Kalkmilch niederschlägt, und später der Einwirkung von Kalkhydrat aussetzt, hat man wohl künstliches Bergblau genannt; dasselbe besitzt aber eine andere Zusammensetzung und steht in Schönheit der Farbe dem ächten Bergblau weit nach. Den Malachit, der durch seine schöne grüne Farbe und meist faserige seidenglänzende Struktur ausgezeichnet ist, und zu Vasen, Mosaiken und allerhand Schmucksachen verarbeitet wird, erhält man seiner chemischen Zusammensetzung nach künstlich durch Fällen einer Kupfervitriollösung mit Soda oder Potaschenlösung. Der blaue Niederschlag (Bremer- oder Mineralblau) enthält ein Aeq. Wasser mehr als der Malachit, verwandelt sich aber beim Erhitzen unter Verlust von Wasser in die grüne Modification des Malachits (Bremer- oder Braunschweigergrün).

Arsenigsaures Kupferoxyd (Scheel'sches Grün, Mineralgrün) $2 CuO . AsO_3$. Dieses ist ein schön grünes Pulver, das ebenfalls als Malerfarbe geschätzt wird, aber sehr giftig ist. Man erhält es durch Fällen einer warmen Auflösung von 3 Th. Kupfervitriol in 36 Th. Wasser, mit einer gekochten siedendheißen Lösung von 1 Th. arseniger Säure, 3 Th. Potasche und 12 Th. Wasser. Eine andere hierher gehörige sehr geschätzte Kupferfarbe ist das Schweinfurter- oder Parisergrün, eine Verbindung von arse-

nig- und essigsaurem Kupferoxyd 3 (2 CuO . AsO_3) + CuO . $\overline{A}$c. Dasselbe bildet ebenfalls ein in Wasser unlösliches Pulver, aber von hellerer brillanterer grüner Farbe als das vorige. Man stellt es so dar, daß man zu einer kochenden Lösung von 1 Th. arseniger Säure in 12 Th. Wasser, gemahlenen mit Wasser zu einem Brei angerührten Grünspahn (basisch essigsaures Kupferoxyd) allmälig zusetzt und so lange kocht, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit klar geworden ist. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Kennzeichen der Kupfersalze. Dieselben sind in wasserhaltigem Zustand blau oder grün, wasserfrei dagegen oft fast ganz weiß. Fixe Alkalien fällen hellblaues Hydrat, das beim Kochen sein Wasser verliert und schwarz wird. Ammoniak fällt sie ebenfalls blau; der Niederschlag löst sich in einem Ueberschuß des Fällungsmittels leicht mit tiefblauer Farbe auf; ähnlich verhalten sie sich gegen kohlensaures Ammoniak. Cyankalium fällt sie gelb, Kaliumeisencyanür rothbraun, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium permanent schwarz. Die meisten unedlen Metalle schlagen aus ihnen das Kupfer metallisch nieder, besonders leicht thut dieses das Eisen, eine Reaktion, die eben so scharf als empfindlich ist. Mit Soda auf der Kohle vor dem Löthrohr geschmolzen, geben sie ein Kupferkorn; in der Borax- oder Phosphorsalzperle lösen sie sich in der Oxydationsflamme mit smaragdgrüner Farbe auf, in der Reduktionsflamme werden diese Perlen durch sich ausscheidendes Kupferoxydul, undurchsichtig rothbraun. Die Kupfersalze sind starke Gifte. Magnesia, Zucker und Eiweiß sind die wirksamsten Gegenmittel.

Das Kupfer ist vielleicht das am längsten bekannte Metall; auch verstand man schon in den ältesten Zeiten es zu bearbeiten, ebenso waren seine Oxyde und deren färbende Wirkung auf Glasflüsse den Alten bekannt; des Kupfervitriols, und sogar seiner Bestandtheile, erwähnte schon im 2. Jahrhundert Galenus; die kohlensauren und Schwefelverbindungen des Kupfers waren bei ihrer großen Verbreitung am ersten bekannt. Die Alten bezogen ihr meistes Kupfer von der Insel Cypern (κυπρος), woher der Name Kupfer abgeleitet sein soll.

5. Gruppe:

Edle Metalle.

Quecksilber

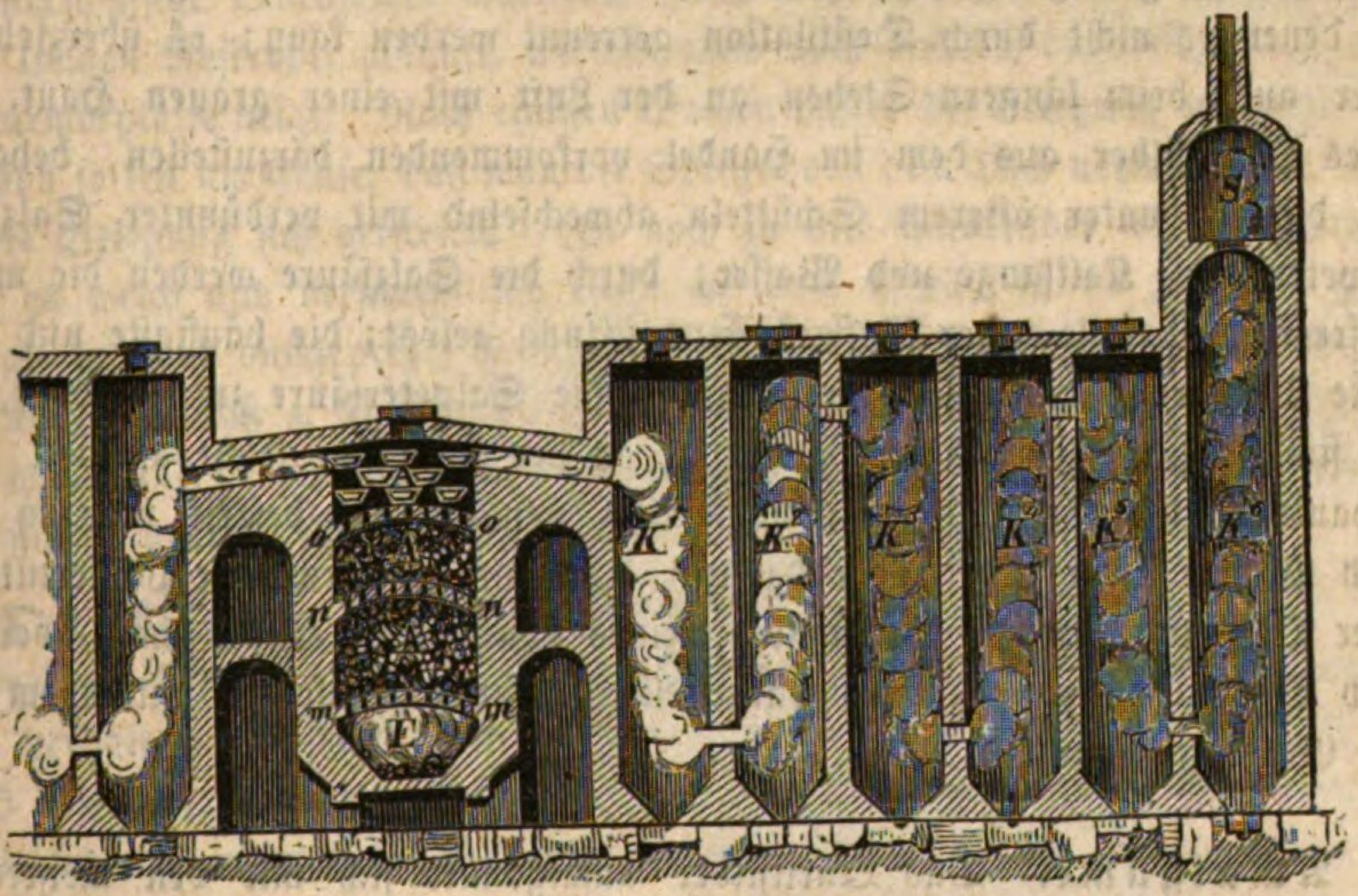
Hydrargyrum Hg = 100 oder 1250.

Das Quecksilber kommt nur in sehr geringer Verbreitung und nur in älteren Gebirgsformationen vor. Das vorzüglichste Quecksilbererz ist das Schwefelquecksilber (Zinnober); es findet sich auch in geringerer Menge gediegen, seltener sind seine Legirungen mit Silber und Gold (Amalgam) oder seine Verbindungen mit Selén und Chlor. Das Quecksilber ist vor allem dadurch ausgezeichnet, daß es bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei größeren Kältegraden noch tropfbarflüssig ist und erst bei —40° erstarrt; es besitzt ausgezeichneten Metallglanz, ist silberweiß und erhält sich in reinem Zustand in trockener wie in feuchter Luft vollständig blank; es hat ein spec. Gew. von 13,57. Es ist flüchtig und verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur; es siedet bei 360°. Längere Zeit an der Luft dieser Temperatur ausgesetzt, oxydirt es sich und bedeckt sich mit einer schwarzen Haut, die nach dem Erkalten roth erscheint, bei höherer Temperatur wird dieses Oxyd wieder in Sauerstoff und metallisches Quecksilber zerlegt. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure sind ganz ohne Wirkung auf das Quecksilber, heiße concentrirte Schwefelsäure löst es dagegen, unter Bildung von schwefliger Säure, zu schwefelsaurem Quecksilberoxyd auf; Salpetersäure wirkt energisch auf das Quecksilber und oxydirt dasselbe in der Kälte zu Oxydul, in der Wärme aber zu Oxyd; Königswasser löst es ebenfalls leicht auf. Chlor wird vom Quecksilber so heftig absorbirt, daß es sich in der Wärme unter Feuererscheinung damit vereinigt; auch mit Brom und Jod vereinigt es sich leicht, ebenso mit Schwefel, Selén u. s. w.

Metallurgische Gewinnung des Quecksilbers. Die geringe Menge gediegenes Quecksilber, welche hier und da mit dem Zinnober vorkommt, wird in der Regel schon bei der Aufbereitung der Quecksilbererze ausgehalten, und als sog. Jungfernquecksilber in den Handel gebracht. Um aus dem Zinnober das Quecksilber abzuscheiden, bedient man sich vorzugsweise zweier Wege: 1) In Böhmen versetzt man den gemahlenen Zinnober mit Eisenhammerschlag und destillirt dieses Gemenge unter gußeisernen Glocken, welche mit glühenden Kohlen umgeben sind, und deren Rand unter Wasser abgesperrt ist; hierbei bildet sich schweflige Säure, metallisches Quecksilber und Schwefeleisen, welches als zusammengesinterter Rückstand unter den Glocken zurückbleibt, während das Quecksilber sich auf dem Boden des Wassergefäßes

ansammelt. 2) Nach der andern Methode zersetzt man den Zinnober in der Glühhitze mittelst Kalk, welcher sich unter Bildung von schwefliger Säure in Schwefelcalcium verwandelt, während Quecksilber abdestillirt. In Rheinbaiern führt man diese Zersetzung ganz nach Art der Destillation der rauchenden Schwefelsäure aus Eisenvitriol, in thönernen Retorten aus und legt etwas Wasser enthaltende thönerne Vorlagen vor. Die Retorten liegen in einem Galeerenofen und werden durch eine für sämmtliche Retorten gemeinschaftliche Feuerung rasch bis zum hellen Rothglühen erhitzt. Zu Idria in Krain und zu Almaden in Spanien, wo die bedeutendsten europäischen Quecksilberminen sind, bewerkstelligt man die Reduktion des Quecksilbers aus dem mit kalkiger Gangart gemengten Zinnober, in niedrigen Schachtöfen, welche in Spanien mit thönernen Condensationsgefäßen, zu Idria mit Condensationskammern in Verbindung stehen. Fig. 47 zeigt einen Durchschnitt der zu Idria angewandten

Fig. 47.



Oefen. A ist der Schachtofen, dessen ganze Höhe durch die drei durchbrochenen Gewölbe mm, nn und oo in vier Abtheilungen getheilt wird, wovon die untere F die Feuerung bildet; über diese werden die größeren Erzstücke locker in den Raum A eingesetzt, während A′ mit den kleineren Erzstücken besetzt wird, in die obere Etage A″ bringt man auf irdenen Schüsseln den mit Kalk versetzten verwaschenen Zinnoberschliech und die gemahlenen Rückstände früherer Brände. Man röstet nun bei schwachem Feuer die ganze Beschickung des Ofens langsam durch, wobei ein großer Theil des Schwefels zu schwefliger Säure verbrennt, welches man durch Einleiten von Luft zu den Räumen A und A′ begünstigt. Die letzten Antheile des Schwefels verbinden sich bei höherer Temperatur mit dem Kalk, so daß alles Quecksilber vollständig abdestillirt. Dieses entweicht nebst allen Verbrennungsprodukten in Dampfgestalt, nach den auf

beiden Seiten liegenden Kammern K K^1 S. In K verdichtet sich das meiste Quecksilber, dem aber noch viel Zinnober beigemengt ist; in der größern Kammer K^6 verdichtet sich nur wenig Quecksilber, aber viel saures Wasser; das Quecksilber sammelt sich auf dem von eisernen Platten construirten Boden der Kammern an, und läuft durch Rinnen nach einem außerhalb der Kammern liegenden Kanal ab. Zur Vermittelung des nöthigen Luftzugs in dem System von Kammern, steht K^6 mit einem kurzen Schornstein S in Verbindung, dessen Zug durch ein angebrachtes Register gut regulirt werden kann. Das Quecksilber wird, um es zu trocknen und von allen mechanischen Beimengungen zu reinigen, zunächst mit zerfallenem Kalk gerieben und dann durch Leder, Zwillich oder Filz filtrirt, worauf man es in der Regel in schmiedeeiserne Flaschen füllt und so in den Handel bringt; auch wendet man zur Verpackung lederne Schläuche, oder wie in China sehr weite hohle Bambusröhren an.

Das so gewonnene Quecksilber enthält stets noch Verunreinigungen, namentlich noch geringe Mengen Blei, Wismuth, Antimon und Zinn aufgelöst, von denen es nicht durch Destillation getrennt werden kann; es überzieht sich daher auch beim längern Stehen an der Luft mit einer grauen Haut. Um reines Quecksilber aus dem im Handel vorkommenden darzustellen, behandelt man dasselbe unter öfterem Schütteln abwechselnd mit verdünnter Salzsäure, Salpetersäure, Kalilauge und Wasser; durch die Salzsäure werden die meisten der fremden Metalle unter Wasserstoffentwicklung gelöst; die häufigste und reichlichste Verunreinigung, das Zinn, oxydirt die Salpetersäure zu Zinnoxyd, welches sich, ebenso wie das Antimonoxyd, in der Kalilauge leicht auflöst. Von mechanischen Verunreinigungen, namentlich von Staub, befreit man es leicht durch Pressen durch Leder, oder dadurch, daß man es durch eine Papiertute mit feiner Oeffnung filtrirt. Vollständig reines Quecksilber erhält man aber nur durch Destillation von künstlich dargestelltem reinem Zinnober, mit einem gleichen Gewichte Eisenfeile.

Amalgame. Das Quecksilber amalgamirt sich mit den meisten geschmeidigen Metallen, von denen Eisen, Nickel und Platin allein eine Ausnahme bilden; doch lassen sich auch diese auf Umwegen mit Quecksilber verbinden. Auch mit Wismuth und Antimon bildet es Amalgame. Alle Amalgame werden in der Hitze zerlegt, viele sind fest, lösen sich aber leicht in überschüssigem Quecksilber auf. Wichtig sind die Amalgame des Silbers und Goldes, die zur Feuerversilberung und Feuervergoldung dienen. Ein Amalgam von 1 Th. Zink mit 3 Th. Quecksilber, bildet mit Schweinfett zusammengerieben die Schmiere für die Reibzeuge der Electrisirmaschinen. Siedet man kupferne Gegenstände mit einem Amalgam aus 1 Th. Zink und 13 Th. Quecksilber und einer sehr verdünnten Lösung von Salzsäure und Weinstein, so überziehen sich die kupfernen Gegenstände mit einer unächten Vergoldung, indem sich auf ihrer Oberfläche eine dünne Messinghaut bildet; auch wendet man ein ähnliches Amalgam aus gleichen Theilen Zinn, Wismuth und Queck-

silber zur unächten Versilberung an: man pulvert das Amalgam und versetzt es mit Schlämmkreide oder Knochenmehl, und reibt es auf die metallenen Gegenstände auf.

Spiegelbelegung. Am wichtigsten ist das Zinn-Amalgam, welches zur Belegung der Spiegel dient. Dieses trägt man dadurch auf das Glas auf, daß man auf einen großen Tisch, dessen Platte aus einer ebengeschliffenen Marmorplatte gebildet ist, reines Stanniol ausbreitet, alsdann gereinigtes Quecksilber darüber ausstreicht, und so hoch darauf gießt, als es eben, ohne abzulaufen, auf dem Stanniol stehen bleibt; hierauf schiebt man die sehr sorgfältig gereinigte Glastafel langsam in der Art in dem Quecksilber hin, daß der Rand der Glastafel die Oberfläche des Quecksilbers vor sich her schiebt und die zu belegende Glasfläche nur mit einer ganz frischen staubfreien Quecksilberschicht in Berührung kommt und sich keine Luftblasen zwischen Glas und Belegung bilden können. Ist so die ganze Tafel in das Quecksilber eingeschoben, so beschwert man sie durch aufgelegte Gewichte, und preßt hierdurch das überschüssige Quecksilber des Amalgams aus, welches durch Rinnen nach einem kleinen Reservoir abläuft, welches man noch dadurch begünstigt, daß man die Marmorplatte neigt. Nach einigen Wochen haftet die Belegung in Folge von Adhäsion so fest am Glase, daß man die Spiegel von dem Tisch nehmen kann, ohne daß die Belegung sich verschiebt. Ist noch zu viel Quecksilber im Amalgam, so bleibt es weich und verschiebt sich leicht auf dem Glas, ist es hingegen gleich anfangs zu stark ausgepreßt, so krystallisirt es leicht, besonders wenn es häufig erwärmt wird (daß z. B. die Sonne häufig darauf fällt), wodurch die Belegung blind wird, und der Spiegel staubig erscheint. Die Belegung der Spiegel bemüht man sich in neuerer Zeit durch eine nasse Versilberung zu ersetzen.

Quecksilber und Sauerstoff. Das Quecksilber bildet zwei Oxyde: ein Oxydul und ein Oxyd, in denen sich die Sauerstoffmengen wie 1 : 2 verhalten. **Quecksilberoxydul** $Hg_2O = 208$ oder 2600, in 100 Th. 96,15 Hg und 3,85 O. Dasselbe ist ein schwarzes Pulver, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich aber durch die Wirkung des Lichts und der Wärme, in Oxyd und metallisches Quecksilber zersetzt wird, wodurch auch das frisch bereitete Oxydul bald einen Stich ins Grüne annimmt. Bei höherer Temperatur zerlegt es sich in Sauerstoff und in Quecksilber. Es löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure und bildet damit, ebenso wie mit vielen andern Säuren, krystallisirbare Salze. Man erhält das Oxydul am besten durch Fällen eines Oxydulsalzes, oder durch Digestion von Quecksilberchlorür mit Kalilauge, Auswaschen und Trocknen des gebildeten Oxyduls in der Kälte, und bei Abschluß des Lichts. — **Quecksilberoxyd, Rother Präcipitat** $HgO = 108$ oder 1350, in 100 Th. 92,59 Hg und 7,41 O. Dieses ist, je nach seiner Darstellung, ein mattes ziegelrothes Pulver, oder eine rothe, lockere, glänzende, krystallinisch schuppige Masse, die beim Erhitzen schwarz wird, und in der Rothglühhitze sich in Quecksilber und Sauerstoff zerlegt (v. S. 56). Es löst sich in sehr geringer Menge im Wasser auf, hat einen widrigen metalli-

schen Geschmack und ist sehr giftig. Von Salzsäure und Salpetersäure wird es leicht gelöst. Das Quecksilberoxyd findet seine vorzüglichste Anwendung in der Medicin.

Quecksilber und Schwefel. Beide Elemente vereinigen sich in 2 Verhältnissen, und bilden ein Sulfür und ein Sulfid. Das Quecksilbersulfür Hg_2S entspricht dem Oxydul, es ist ein schwarzes, in kalter Salpetersäure unlösliches Pulver, das sich in der Hitze in Sulfid und Quecksilber zerlegt; wichtiger ist das Quecksilbersulfid (Zinnober) $HgS = 116$ oder 1450. Dieses kommt, wie schon erwähnt, fertig gebildet in der Natur vor, und ist fast das einzige Material zur Darstellung des Quecksilbers. Der natürliche Zinnober bildet meistens dunkelrothe krystallinisch strahlige oder faserige Massen von 8,0 spec. Gew. Sein Pulver ist heller, hat aber nie das Feuer des künstlich bereiteten Zinnobers. Er läßt sich bei Abschluß der Luft vollständig sublimiren, an der Luft erhitzt, verbrennt er mit blauer Flamme zu schwefliger Säure und dampfförmigem Quecksilber; Wasser, Alkohol, und selbst verdünnte Säuren und Alkalien sind ohne Wirkung auf ihn; heiße concentrirte Säuren, namentlich Salpetersäure und Königswasser, oxydiren ihn, und verwandeln ihn größtentheils in schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Man kann beide Elemente auf sehr verschiedenen Wegen künstlich mit einander vereinigen, und erhält hierbei diese Verbindung in 2 allotropischen Zuständen, entweder von schwarzer oder rother Farbe. In dem ersten Zustand erhält man ihn durch Fällen eines Quecksilberoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff, oder durch Zusammenschmelzen oder Zusammenreiben von Quecksilber und Schwefel. Durch Sublimation oder durch Digestion mit Schwefelalkalien geht die schwarze Verbindung in ihre rothe Modification über. In besonders schöner lebhaft rother Farbe erhält man ihn dadurch, daß man 1) aus Quecksilber mit $^1/_7$ bis $^1/_5$ seines Gewichts Schwefel, durch Schmelzen oder durch Reiben in einer Tonne, zunächst die schwarze Modification darstellt, diese sublimirt, pulvert, mit 1 bis $1^1/_2$ % Schwefelantimon versetzt, abermals sublimirt und wiederum fein mahlt, worauf er noch zur Erhöhung des Lüsters mit Schwefelkaliumlösung und dann mit verdünnter Salzsäure digerirt, gut ausgewaschen und getrocknet wird; oder daß man 2) zur Darstellung der schwarzen Verbindung einen noch größeren Zusatz von Schwefel anwendet, und diese dann bei einer Temperatur von 40 bis 45° längere Zeit mit Kalilauge digerirt. Die lediglich auf nassem Wege bereiteten Zinnoberarten stehen nicht an der Luft, sondern dunkeln nach und werden allmälig grau. — Der Zinnober kommt unter verschiedenen Namen als: Bergzinnober, chinesischer Zinnober, Vermillon, in den Handel. Er ist eine sehr gut deckende geschätzte Malerfarbe.

Einige noch hierhin gehörende Gemenge sind der Quecksilbermohr (Aethiops mineralis), und der Spießglanzmohr (Aethiops antimonialis). Ersterer ist ein durch Zusammenreiben erhaltenes Gemenge von Schwefelquecksilber, Schwefel und metallischem Quecksilber. Letzterer wird aus ersterem durch Zusatz von Schwefelantimon erhalten.

Haloidsalze.

Quecksilberchlorür (Calomel) $Hg_2Cl = 235{,}5$ oder 2944. Dasselbe ist ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver, das sich, ohne zu schmelzen, zu einer krystallinisch strahligen Masse von 7,2 spec. Gew. sublimiren läßt. Kochendes Wasser wirkt zerlegend darauf, ebenso das Licht; Salpetersäure und concentrirte Salzsäure lösen es bei längerer Digestion unter Bildung von Chlorid auf, mit Alkalien behandelt wird es schwarz. Man stellt den Calomel entweder auf nassem Weg durch Fällen einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Kochsalzlösung, oder auf trockenem Wege durch Sublimation eines innigen Gemenges von 3 Th. schwefelsaurem Quecksilberoxyd, 2 Th. metallischem Quecksilber und $1\frac{1}{2}$ Th. Kochsalz dar. Der Calomel findet eine ausgezeichnete Anwendung in der Medicin.

Quecksilberchlorid (ätzender Sublimat) $HgCl = 135{,}5$ oder 1694. Diese Verbindung krystallisirt in farblosen geraden rhombischen Säulen von 5,4 spec. Gew., ist in 16 Th. kaltem und in 3 Th. kochendem Wasser löslich, leichter in Alkohol und Aether; besitzt einen widrigen metallischen Geschmack und ist äußerst giftig; schmilzt bei 265° und destillirt bei 300° unzersetzt über. Auch den Sublimat kann man auf nassem und trockenem Weg darstellen, daß man entweder Quecksilber in Königswasser auflöst und die Lösung zur Krystallisation abdampft, oder daß man 2 Th. schwefelsaures Quecksilberoxyd mit 1 Th. Kochsalz innig mengt und sublimirt. Der Sublimat findet, außer in der Medicin, eine ausgedehnte Anwendung in der Kattundruckerei, zum Aetzen in Stahl, zum Conserviren von Holz, naturhistorischen Gegenständen u. s. w.

Aus dem Sublimat stellt man durch Fällen mit Ammoniak, oder durch Niederschlagen der mit Salmiak versetzten Sublimatlösung durch kohlensaures Natron, eine weiße pulverförmige Verbindung von Quecksilberchlorid mit Quecksilberamid dar, die nach der Formel $HgCl + NH_2Hg$ zusammengesetzt ist, und in der Medicin unter dem Namen **weißer** Quecksilberpräcipitat bekannt ist.

Auch das **Jod** bildet mit dem Quecksilber zwei den entsprechenden Chlorverbindungen analoge Körper: das **Quecksilberjodür** Hg_2J ist ein grünliches Pulver, das am Licht sich zersetzt und grau wird; durch Erhitzen zerfällt es in Jodid und Quecksilber. Das **Quecksilberjodid** HgJ bildet ein scharlachrothes Pulver, das aber ebenfalls sich am Licht bald zersetzt. Beim Erhitzen wird es gelb, schmilzt und sublimirt zu einer gelben krystallinischen Masse, die aber beim Reiben wieder roth wird. In Wasser ist es unlöslich, nicht ganz so in Alkohol; Jodkaliumlösung nimmt $\frac{1}{12}$ davon auf. Eine andere, dem Sublimat entsprechende Quecksilberverbindung ist das **Cyanquecksilber** (**Quecksilbercyanid**) $Hg . C_2N = 126$ oder 1575. Dieses bildet lange weiße quadratische Prismen, die sich leicht in Wasser lösen und einen höchst widrigen Geschmack besitzen. Erhitzt zerfällt es in Quecksilber und Cyangas

(v. S. 148). Man erhält diese Verbindung durch Kochen von 2 Th. Berlinerblau mit 1 Th. Quecksilberoxyd und 8 Th. Wasser (wobei Eisenoxydhydrat abgeschieden wird), Eindampfen, Auflösen, Abfiltriren und Abdampfen zur Krystallisation. Es wird weder von verdünnten Sauerstoffsäuren, noch von Alkalien zersetzt.

Sauerstoffsalze.

Salpetersaures Quecksilberoxydul $Hg_2O \cdot NO_5 + 2\,HO$. Es krystallisirt in weißen säulenförmigen Krystallen, riecht nach Salpetersäure und reagirt sauer, löst sich leicht in Wasser und schmeckt unangenehm herb metallisch. Mit viel Wasser zerlegt es sich in ein basisches und in ein saures Salz, welche Zerlegung durch Anwesenheit von freier Salpetersäure verhindert wird; es schmilzt in der Hitze, zerlegt sich dann und hinterläßt Quecksilberoxyd. Es bildet sich durch Auflösen von überschüssigem Quecksilber in Salpetersäure, von 1,17 spec. Gew. in der Kälte. Das über dem Quecksilber befindliche krystallisirte Salz wäscht man mit ein wenig Wasser ab und trocknet es. Wendet man verdünntere Salpetersäure an, so bildet sich Zweidrittel-salpetersaures Quecksilberoxydul $3\,Hg_2O \cdot 2\,NO_5 + 3\,HO$; erwärmt man dessen Lösung über 50°, so krystallisirt ein basisches Salz $2\,Hg_2O \cdot NO_5 + 2\,HO$ heraus. Auch diese Salze werden beim Verdünnen mit viel Wasser in basische und saure zerlegt. Es findet Anwendung in der Hutfabrikation, zum Beizen der Hasenbälge, die Haare erlangen hierdurch die Eigenschaft, sich zu filzen.

Setzt man zu der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls ein wenig Ammoniak, so erhält man einen schwarzen Niederschlag, bei größerem Zusatz einen grauen, und bei noch mehr, einen weißen Niederschlag. Der schwarze Niederschlag ist ein Gemenge von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Quecksilberamidür ($Hg_2O \cdot NO_5 + NH_2Hg_2$) mit etwas metallischem Quecksilber; er ist in Salpetersäure und Essigsäure auflöslich und in der Medicin unter dem Namen: Hahnemann's auflöslicher Quecksilber-Niederschlag, bekannt.

Salpetersaures Quecksilberoxyd $HgO \cdot NO_5$. Dasselbe erhält man durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Salpetersäure; es krystallisirt nur langsam und schwierig aus der syrupdicken Lösung, und enthält dann stets noch Wasser gebunden. Wendet man verdünnte Salpetersäure und Wärme dabei an, so erhält man ein zweifach basisches Salz $2\,HgO \cdot NO_5 + 2\,HO$. Mit viel Wasser verdünnt, fällt aus dieser Lösung, unter Bildung eines sauren Salzes, wieder ein basisches Salz, das, wenn man die Flüssigkeit kocht, gelb wird, und die Zusammensetzung $HgO \cdot NO_5$ hat.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd $HgO \cdot SO_3$. Es ist ein weißes krystallinisches pulverförmiges Salz, schwer löslich in Wasser, durch welches es in ein lösliches saures, und ein unlösliches gelbes basisches Salz ($3\,HgO \cdot SO_3$ Mineralturpeth) zerfällt. Das neutrale Salz entsteht durch Auflösen von 2 Th. Quecksilber in 3 Th. heißer Schwefelsäure.

Knallsaures Quecksilberoxydul $Hg_2O \cdot C_2NO$. Dasselbe bildet feine weiße, glänzende, nadelförmige, in Wasser schwerlösliche Krystalle, die sich schon bei geringer Erhitzung, oder durch Reiben, oder durch Schlag, unter Feuererscheinung mit heftiger Explosion, in ihre Bestandtheile zerlegen. Zu seiner Darstellung löst man 2. Th. Quecksilber in 12 Th. verdünnter gewöhnlicher Salpetersäure auf, setzt der salpetersauren Quecksilberlösung 10 Th. starken Weingeist zu, und erwärmt das Gemische allmälig im Wasserbade, wodurch eine heftige Einwirkung der einzelnen Stoffe auf einander statt hat, und wobei neben Aldehyd, Salpeteräther und salpetriger Säure, auch metallisches Quecksilber sich ausscheidet, welches zum Theil den entweichenden Dämpfen folgt und diese sehr giftig macht; noch vor Beendigung der Reaktion scheidet sich das knallsaure Quecksilberoxydul aus, welches durch Umkrystallisiren in heißem Wasser vollständig gereinigt werden kann. Es dient zum Füllen der Zündhütchen und wird zu diesem Zweck in den Zündhütchenfabriken in großen Quantitäten dargestellt, und entweder rein, oder mit Schießpulver oder chlorsaurem Kali und Schwefel gemengt, angewandt. Wegen seiner leichten Zersetzbarkeit und gefährlichen Explosionen darf es nur in feuchtem Zustand mit einem hölzernen Läufer auf einer Marmorplatte mit den Zusätzen zusammen gerieben und in hölzernen Gefäßen aufbewahrt werden.

Kennzeichen der Quecksilbersalze. Die Quecksilberoxydulsalze sind weiß oder gelb, die löslichen zerfallen mit viel Wasser meist in sich ausscheidende schwerlösliche basische Salze, und leicht lösliche saure Salze. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium erzeugt in ihnen einen permanenten schwarzen Niederschlag. Kali und Ammoniak fällen sie ebenfalls schwarz; kohlensaures Kali schmutzig gelb (beim Kochen schwarz werdend). Salzsäure und lösliche Chlorsalze weiß; Jodkalium grünlich, im Ueberschuß des Fällungsmittels löslich; chromsaures Kali roth. Ihre Lösung, auf blankes Kupfer aufgerieben, geben einen weißen Fleck von metallischem Quecksilber, der beim Erhitzen verschwindet. Die Quecksilberoxydsalze sind ebenfalls in neutralen Salzen farblos oder weiß, in basischen gelb bis braun. Wasser bringt in ihnen dieselbe Zersetzung wie bei den Oxydulsalzen hervor. Gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium verhalten sie sich auch wie die Oxydulsalze, doch erscheint der Niederschlag erst bei einer größeren Menge des Fällungsmittels schwarz. Kaustische Alkalien und Erden fällen sie gelb; Ammoniak und kohlensaure Alkalien weiß; Zinnchlorür, in geringer Menge zugesetzt, fällt weißes Quecksilberchlorür, ein Ueberschuß davon metallisches Quecksilber. Jodkalium fällt sie vorübergehend gelb, dann rein scharlachroth. Kupfer, wie überhaupt die meisten unedlen Metalle, schlagen auch aus den Oxydsalzen das Quecksilber metallisch nieder. — Alle Quecksilbersalze mit flüchtiger Säure sind flüchtig; mit Soda erhitzt geben sie sämmtlich einen graulich weißen Beschlag von sublimirtem Quecksilber. Fast alle Quecksilberverbindungen sind starke Gifte; als Gegenmittel ist Eiweiß besonders wirksam.

Das Quecksilber, sowie viele seiner Verbindungen, sind schon seit den ältesten Zeiten bekannt, und in der Medicin als wirksame Medicamente benutzt. So war der rothe Präcipitat (Quecksilberoxyd) schon den Arabern im 8. Jahrhundert bekannt, während seine Zusammensetzung erst durch Fourcroy und Thénard genau ermittelt wurde. Basilius Valentinus lehrte schon im 15. Jahrhundert den Zinnober künstlich zu bereiten. Das Sublimat (Quecksilberchlorid) sollen die Chinesen schon in den ältesten Zeiten gekannt haben, während der Calomel (Quecksilberchlorür) erst durch Croll und Beguin zu Anfang des 17. Jahrhunderts entdeckt sein soll, zu welcher Zeit Croll auch das schwefelsaure Quecksilberoxyd zu bereiten lehrte. Die salpetersauren Quecksilbersalze waren auch lange bekannt, doch wurden sie erst von Mitscherlich näher untersucht. Selbst das knallsaure Quecksilberoxydul war schon Kunkel im 17. Jahrhundert bekannt; die wahre Natur dieses interessanten Salzes wurde aber auch erst 1824 durch Gay-Lussac und Liebig ermittelt. — Der Namen Quecksilber ist aus dem niedersächsischen quick (lebendig, beweglich) und Silber entstanden.

Silber

Argentum Ag = 108 oder 1350.

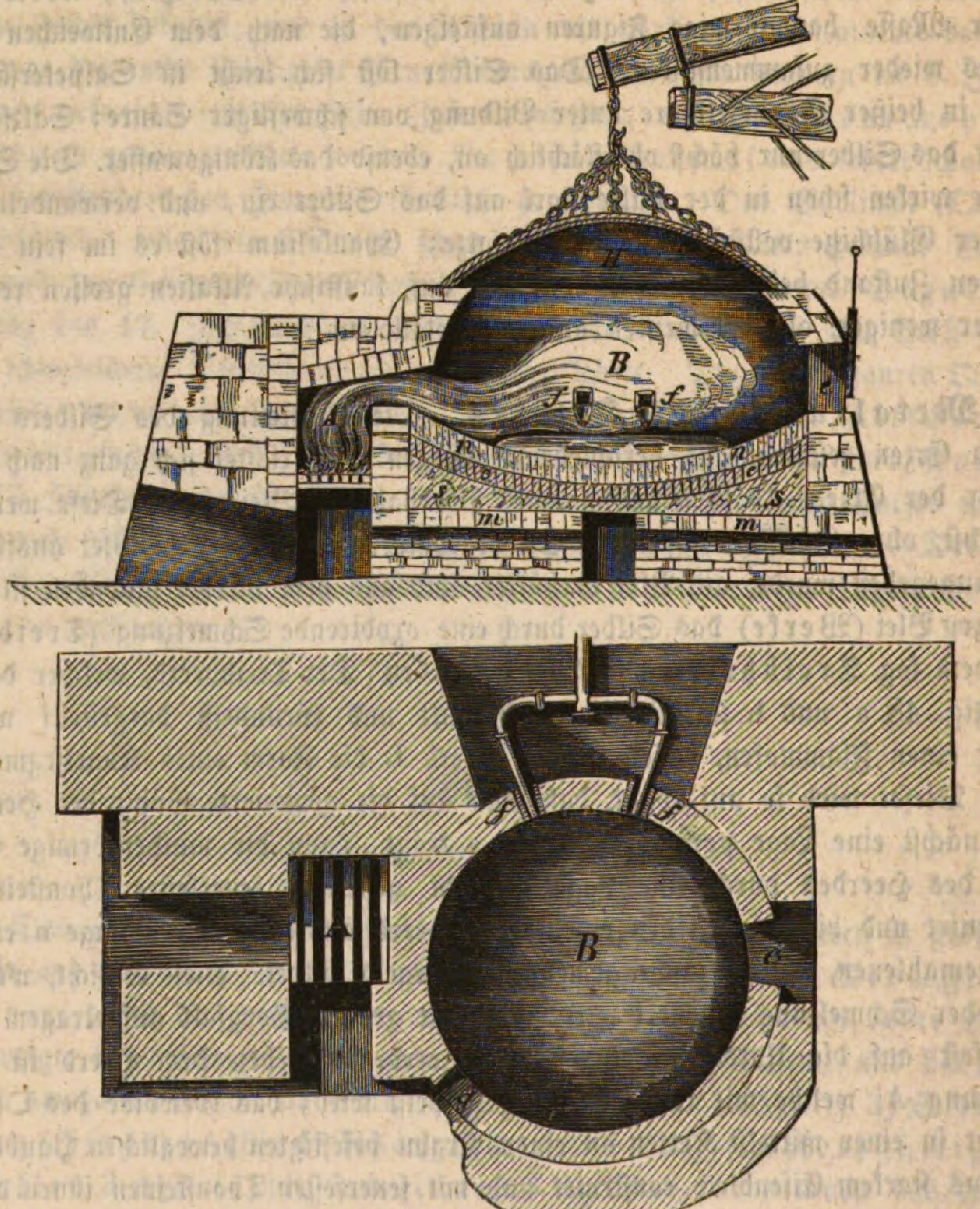
Das Silber kommt in ziemlicher Verbreitung, aber nur selten in größerer Masse auf der Erde vor. Die wichtigsten Silbererze sind: 1) Gediegenes Silber; dieses ist entweder in anderen Erzen fein eingesprengt, oder bildet verzweigte baumförmige, oder auch ganz dichte derbe Massen, und hat stets einen namhaften Gehalt an Gold. 2) Silberhornerz (AgCl); 3) Silberglanz (Glaserz AgS); 4) Myargirit ($AgS + SbS_3$); 5) Rothgültigerz (dunkles $3\,AgS + SbS_3$ und lichtes $3\,AgS\ AsS_3$, von denen das erstere unter den reicheren Silbererzen das wichtigste ist); 6) Sprödglaserz ($6\,AgS + SbS_3$); ferner gehören noch dahin der Polybasit; die Fahlerze, das Amalgam und vor Allem die silberhaltigen Bleiglanze. Die Silbererze kommen fast ausschließlich auf Gängen im Gneiß, Glimmerschiefer, Grauwacke oder Thonschiefer in Begleitung vieler anderer Mineralien vor. Das gediegene Silber findet sich vorzugsweise an den Kreuzungspunkten Bleiglanz und Kupfererze führender Gänge.

Das reine Silber ist ausgezeichnet durch seine schöne vollkommen weiße Farbe, seinen lebhaften Glanz und hohe Politurfähigkeit. Es krystallisirt in Hexaëdern oder Octaëdern, hat ein spec. Gew. von 10,4 bis 10,5, ist sehr dehnbar, härter als Gold, aber weicher als Kupfer. An der Luft oxydirt es sich nicht, sondern läuft nur in schwefelwasserstoffhaltiger Luft allmälig schwarz an; auch beim Erhitzen bleibt es unverändert, schmilzt in der Rothgluth (doch leichter als Gold und Kupfer) und absorbirt Sauerstoff, den es aber, wenn es

rein ist, vor dem Erstarren plötzlich wieder ausscheidet (Spratzen), wobei aus seiner Masse baumförmige Figuren aufsteigen, die nach dem Entweichen des Gases wieder zusammensinken. Das Silber löst sich leicht in Salpetersäure, auch in heißer Schwefelsäure unter Bildung von schwefliger Säure; Salzsäure greift das Silber nur höchst oberflächlich an, ebenso das Königswasser. Die Salzbilder wirken schon in der Kälte stark auf das Silber ein, und verwandeln es in der Glühhitze vollständig in Haloidsalze; Cyankalium löst es im fein vertheilten Zustand bei Gegenwart von Luft auf, kaustische Alkalien greifen reines Silber weniger, als die meisten andern Metalle an.

Metallurgie des Silbers. Die Darstellung des Silbers aus seinen Erzen geschieht auf verschiedenen Wegen und richtet sich ganz nach der Natur der Erze. 1) Gewinnung aus silberhaltigen Bleierzen. Diese werden zunächst, ohne Rücksicht auf ihren Silbergehalt, wie es bei dem Blei ausführlich angegeben wurde, auf Blei verhüttet, und aus dem hierbei fallenden silberhaltigen Blei (Werke) das Silber durch eine oxydirende Schmelzung (Treiben) auf dem sog. Treibheerd vom Blei geschieden. Der Treibheerd, welcher durch die Fig. 48 a und b im Vertikaldurchschnitt und Grundriß dargestellt wird, bildet einen Flammofen, dessen runder Heerd B die Form eines Kugelsegments hat. Dieser wird so aufgebaut, daß man auf die gemauerte Sohle des Heerds m zunächst eine Lage poröser Schlacken s trägt, dann die muldenförmige Gestalt des Heerdes durch eine Lage aufrecht gestellter feuerfester Thonsteine t construirt und hierauf erst den eigentlichen Heerd aus einer dicken Lage n eines fein gemahlenen, mit Holzasche gemengten Mergels, bildet. Diese Schicht, welche bei jeder Schmelzung erneuert wird, muß mit großer Sorgfalt aufgetragen und sehr fest auf die Unterlage eingestampft werden. Neben dem Heerd ist die Feuerung A, welche mit trockenem Holz gespeist wird; das Gewölbe des Ofens besteht in einer mittelst Ketten an einem Krahn befestigten beweglichen Haube H, die aus starkem Eisenblech construirt und mit feuerfesten Thonsteinen innen ausgekleidet ist. Außer der zur Feuerung A führenden Oeffnung befinden sich noch drei oder vier andere Oeffnungen in der Ringmauer des Ofens. Durch f f münden die Düsen eines Gebläses, welches die zum Oxydiren des Bleies nöthige Luft auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalles schickt; e ist die Einsatzöffnung für das Werkblei, welche während dem Treiben fast ganz geschlossen bleibt; g ist eine kleine Oeffnung (Glättgasse), durch welche die beim Treiben sich bildende Glätte fortwährend abfließt. Ist der Heerd vollständig trocken und der Ofen gehörig angewärmt, so setzt man, behufs des Treibens, 100 bis 180 Ctr. Werkblei auf einmal auf den Heerd. Dieses schmilzt rasch ein und bedeckt sich dann mit einer grauen Oxydschicht, die von Zeit zu Zeit mittelst eines Holzes abgezogen wird und den Abstrich (ein Gemenge von Oxyd und Blei) bildet; auch sucht man wohl die Bildung dieser Haut durch Aufstreuen von Kohlenpulver zu verhindern. Sobald die Temperatur so hoch ist, daß das sich bildende Oxyd anfängt zu schmelzen, so läßt man das Gebläse anfangs nur schwach,

Fig. 48 a und b.



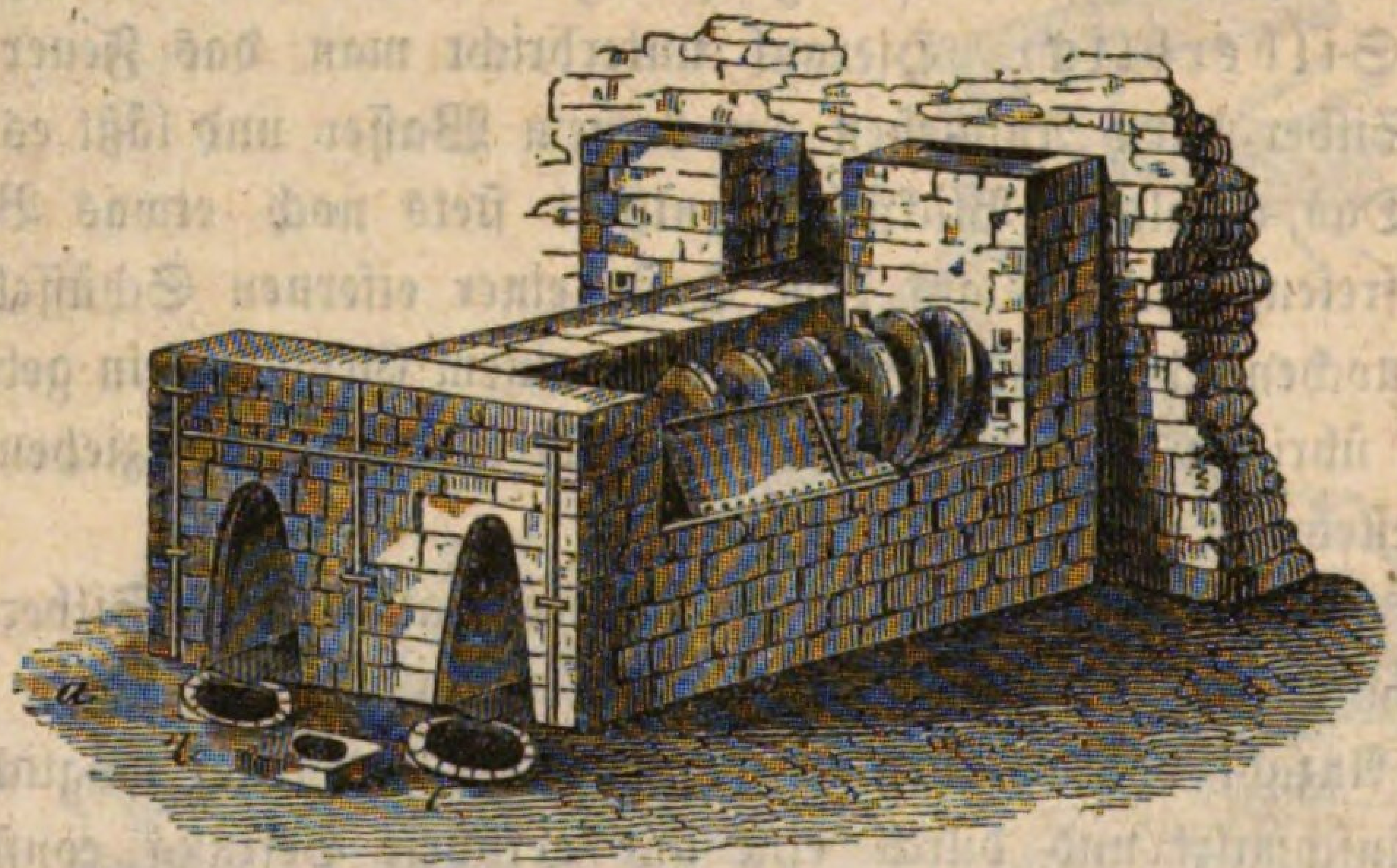
später aber mit voller Kraft an. Die Glätte sammelt sich zunächst um den geschmolzenen Metallkuchen an, fließt aber bald durch g ab; sie ist anfangs noch silberhaltig und durch fremde Metalloxyde, namentlich durch Kupferoxyd, schwarz gefärbt. In dem Maaße, als die Metallmasse im Heerd abnimmt, muß die Glättegasse tiefer in den Rand des Heerdes eingeschnitten werden. Ist der Silbergehalt des Werkbleis beträchtlich, so treibt man das Blei vollständig ab; ist dies aber nicht der Fall, so unterbricht man die Treibarbeit, nachdem der größte Theil des Bleis in Glätte übergeführt ist. Hat man auf diesem Wege sich eine genügende Beschickung silberreicher Werke verschafft, so hält man ein sog. Reichtreiben, durch welches dann gleich eine größere Menge Silber erhalten wird. Gegen Ende des Treibens wird die Oxydschicht immer dünner, so daß sie beginnt, mit schönen bunten Farben zu spielen; sobald dieses die höchste Lebhaftigkeit erreicht hat, ist auch fast alles Blei oxydirt; es zerreißt

oder zertheilt sich dann plötzlich diese dünne geschmolzene Oxydschicht, und es zeigt sich die blanke Oberfläche des geschmolzenen Silberkuchens in ihrem ganzen Glanze (Silberblick). Hierauf unterbricht man das Feuer, kühlt das geschmolzene Silber durch Aufgießen von heißem Wasser und läßt es dann völlig erkalten. — Das erhaltene Blicksilber enthält stets noch etwas Blei; um es hiervon zu befreien, wird es auf dem Test, einer eisernen Schüssel, welche mit gemahlener Knochenasche ausgekleidet ist, vor einem Gebläse fein gebrannt. Das Blei, wie die übrigen unedlen Metalle, oxydiren sich und ziehen sich in die Masse des Testes ein.

In neuerer Zeit wendet man, zur Concentration des Silbergehaltes im Blei, in England ein eigenthümliches Verfahren an, welches darin besteht, daß man in einer Anzahl von eisernen Kesseln das Blei bei einer möglichst niedrigen Temperatur einschmilzt und durch eine gut geführte Heizung constant auf der Temperatur seines Schmelzpunktes erhält. Hierbei scheidet sich allmälig die größte Menge des Bleis in Form eines fast vollkommen silberfreien Krystallmehls aus, welches man mittelst Schaumlöffel herausnimmt, während der flüssige Theil alles Silber gelöst hat. Nachdem das Blei vier bis sechs derartigen Concentrationsschmelzen unterworfen war, ist es silberreich genug, um auf dem Treibheerd weiter behandelt zu werden. Auf diesem Weg gelingt es, einen äußerst kleinen Silbergehalt im Blei noch mit Vortheil zu gute zu machen. Auch ist dieses Verfahren der Concentration schon deßhalb so vortheilhaft, weil der beträchtliche Bleiverlust, welcher beim Abtreiben fast ganz unvermeidlich ist, hier fast ganz wegfällt.

2) Nicht so einfach ist die Ausbeutung der silberhaltigen Kupfererze, diese werden nur in einzelnen Fällen direkt auf Silber verarbeitet; in den meisten Fällen werden sie erst, wie bei dem Kupfer näher angegeben wurde, auf Kupferstein oder Schwarzkupfer verschmolzen und diese Hüttenprodukte dann entweder durch Saigerung, oder durch Amalgamation, oder durch Extraktion, entsilbert. a) Saigerung des Schwarzkupfers. Man schmilzt das in Stücke zerschlagene Schwarzkupfer in einem niedrigen Bleischachtofen mit Werkblei, Glätte oder andern bleiischen Zuschlägen nieder, wobei man eine Legirung von 1 Th. Kupfer mit 4 Th. Blei zu erhalten sucht. Diese sticht man ab und gießt sie zum raschen Erstarren in eiserne Formen zu runden Scheiben (Frischstücke), setzt sie dann auf einem Saigerheerd in der durch Fig. 49 angedeuteten Weise auf, umgibt die einzelnen Scheiben mit Kohlen und saigert bei einer sich allmälig steigernden Temperatur das Blei, dem fast alles Silber folgt, ab, welches dann durch die Saigergasse nach dem kleinen Vortiegel t abfließt. Ist es nach einer Saigerung schon silberhaltig genug, so gibt man es auf den Treibheerd; im andern Fall verwendet man es zur Entsilberung einer weiteren Partie von Schwarzkupfer. Die auf dem Saigerheerd im halbgeschmolzenen Zustand zurückgebliebenen Frischstücke (Kienstöcke) röstet man in einem eigenthümlichen Darrofen bei ziemlich hoher Temperatur, wodurch eine sehr kupferreiche Glätte, der Darrost, abfließt, und ein noch bleihaltiges Schwarzkupfer in dem Ofen

Fig. 49.



zurückbleibt, welches man nach dem Reinigen von anhängendem Oxyd (Pickschiefer) auf dem Kupfergaarheerd zu gute macht.

b) Amalgamation des Kupfersteins. Der einigemal geröstete Kupferstein wird fein gepocht und bei mäßigem Feuer unter fortwährendem Umrühren noch einmal geröstet, dann mit 8 bis 12% Kochsalz, einer gleichen Menge gepulvertem Kalkstein und Wasser zu einem von selbst steif werdenden Brei innig zusammengeknetet, hierauf getrocknet, gemahlen, gesiebt und nochmals geröstet. Hierbei zersetzen die durch das Rösten gebildeten schwefelsauren Salze das Kochsalz, es entsteht Chlor, welches alles Silber in Chlorsilber umwandelt. Die Masse wird nach dem Rösten abermals gemahlen, und nun mit Wasser und 8 bis 10% Eisen, sowie mit 40 bis 50% Quecksilber in die Amalgamirtonnen gegeben, diese dann anfangs nur langsam, später aber schneller um ihre Axe gedreht; gegen Ende dieser Operation verzögert man die Bewegung der Tonnen wieder, damit das Quecksilber sich sammeln kann, stellt die Fässer still, füllt sie ganz mit Wasser und läßt nach einiger Zeit das Quecksilber ab. Das Eisen zersetzt hierbei das Chlorsilber und verwandelt sich in Chloreisen, welches sich im Wasser auflöst, während das abgeschiedene Silber vom Quecksilber gesammelt wird. Um das Silberamalgam aus dem Quecksilber abzuscheiden, preßt man es durch Leder oder Zwillig, welche es fast vollständig zurückhalten. Das Amalgam wird nun durch Ausglühen auf eisernen Tellern, welche unter einer großen Glocke stehen, die durch Umgeben mit Kohlen bis zum Glühen erhitzt wird und deren Rand auf einem Kasten mit Wasser steht, vom Quecksilber getrennt. Das Silber bleibt als unreines poröses sog. Tellersilber in den eisernen Schaalen zurück, während das Quecksilber sich unter dem Wasser auf dem Boden des eisernen Kastens ansammelt. Das Tellersilber wird mit etwas Blei zusammengeschmolzen und auf dem Test fein gebrannt.

3) Aus blei- und kupferarmen Silbererzen scheidet man das Silber so ab, daß man das Silber darin zunächst in Chlorsilber verwandelt und dieses dann durch Eisen, Kupfer oder Quecksilber reducirt und mit Quecksilber amalgamirt. Man hat zwei verschiedene Verfahrungsarten, nach welchen dieser Prozeß im

Großen durchgeführt wird, von denen das älteste, welches schon im 16. Jahrhundert angewandt wurde, unter dem Namen amerikanische Amalgamation bekannt ist. Nach diesem werden durch Maulthiere die gepochten Erze auf einem geplatteten Hof, mit Wasser und einigen Prozenten Kochsalz, zu einem dünnen Schlamm zusammengetreten, zu welchem man nach einigen Tagen gut geröstete Kupfer- und Schwefelkiese oder selbst Kupfervitriol setzt, und abermals die ganze Masse durcharbeitet. Hierbei zersetzen die schwefelsauren Salze der gerösteten Erze das Kochsalz, es bildet sich schwefelsaures Natron, sowie Kupfer- und Eisenchlorid, welche, bei Gegenwart von überschüssigem Kochsalz, das Schwefelsilber in Chlorsilber umwandeln, während wieder Schwefeleisen und Schwefelkupfer gebildet wird. Sobald diese Zersetzung im Gange ist, setzt man der Masse, während des Durcharbeitens, Quecksilber zu, welches nun das Chlorsilber, unter Bildung von Quecksilberchlorür, in Silber umwandelt, das sich in einem Ueberschuß von Quecksilber auflöst. Ist diese Arbeit nach 2 bis 3 Monaten beendet, so wird die ganze Masse verwaschen, das Amalgam gesammelt und in thönernen Retorten ausgeglüht. Man braucht hierbei für 1 Th. Silber 13 Th. Quecksilber, von dem wenigstens 2 Th. verloren gehen, so daß dieses Verfahren ein höchst unvollkommenes zu nennen ist. — Nach dem deutschen sog. Freiberger Amalgamirverfahren werden die Erze genau gattirt und dabei sorgfältig alle goldhaltigen Erze ausgehalten, da das Gold in den Rückständen verbleiben würde; die Erze müssen viel Schwefelmetall und etwa 6 bis 7 Loth Silber im Centner enthalten. Sie werden nach dem Pochen mit 10 bis 12% Kochsalz innig gemengt und in einem Flammofen unter fortwährendem Umrühren gut durchgeröstet, wobei zunächst schweflige, arsenige und antimonige Säure entweichen, während später schwefelsaure Salze gebildet werden. Diese wirken zersetzend auf das Kochsalz, es entsteht Eisenchlorid, welches bei der Anwesenheit von Sauerstoff das Silber in Chlorsilber umwandelt. Sobald dieser Röstprozeß gehörig durchgeführt ist, pocht und siebt man die geröstete Masse und amalgamirt sie nach der oben mitgetheilten Methode in Tonnen. Seit einigen Jahren hat man das Ausglühen des Amalgams nicht mehr auf Teller unter Glocken, sondern in Röhren-Retorten ausgeführt, in welchen auf eisernen Schüsseln das Amalgam eingesetzt und so stark erhitzt wird, daß das Silber in den Schüsseln schmilzt. — Der Verlust an Silber beträgt nach diesem Verfahren im Ganzen zwischen 8 und 9%. Die Amalgamirrückstände werden verwaschen und die schwereren als Gekrätz auf den Kupferschmelzöfen mit aufgegeben.

4) An einigen Orten beutet man silberarme Blei- und Kupfererze in der Art aus, daß man dieselben mit Schwefelkies in einem Schachtofen niederschmilzt und den ganzen Erzgehalt in einem Rohstein ansammelt, und diesen nach mehrmaligem Rösten mit Glätte und anderweitigen bleiischen Zuschlägen verschmilzt, wodurch neben viel Schlacke, silberhaltiges Werkblei und etwas silberhaltiger Kupferstein erhalten werden, die man dann nach der unter 1) angegebenen Methode entsilbert.

5) In der neueren Zeit wendet man zur Entsilberung verschiedener Hüttenprodukte zwei Methoden, welche unter dem Namen: Silberextractionsmethoden bekannt sind, mit solchem Vortheil an, daß sie bereits auf einigen bedeutenden Werken, wie z. B. im Mansfeldischen und zu Freiberg, in ausgedehnter Anwendung sind und die Saigeröfen ganz still gelegt haben. — a) Das eine dieser Verfahren ist unter dem Namen Augustins Extractionsmethode bekannt: es gründet sich auf der auch bei der Amalgamation eine wichtige Rolle spielenden Löslichkeit des Chlorsilbers in Kochsalzlösung. Der fein gepochte und gemahlene Kupferstein wird in einem sog. ungarischen Doppelröstofen, welcher zwei über einander liegende Röstheerde hat, in denen sehr ungleiche Hitzgrade gegeben werden können, fast todt geröstet; hierauf wird möglichst rasch das Kupfersteinmehl ungefähr mit dem halben Gewicht des sog. Kühlmehls (geröstetes Kupfersteinmehl mit 1% Kochsalz gemengt) bedeckt und gut durch einander gearbeitet. Auf diesem Weg soll die Bildung des Chlorsilbers besonders begünstigt werden. Die Masse wird dann noch warm in hölzerne Bottiche gebracht und hierin mit heißer concentrirter Kochsalzlösung ausgelaugt; dieses wird so lange fortgesetzt, bis ein Tropfen der ablaufenden Lösung auf blankem Kupferblech kein Silber mehr niederschlägt. Die Kochsalzlösung filtrirt man dann durch Bottiche, die mit fein vertheiltem Kupfer (Cämentkupfer) angefüllt sind, durch welches sich das Silber niederschlägt, während sich eine entsprechende Menge Kupfer auflöst, aus der dann das Kupfer in einem dritten System von Fässern in gleicher Weise durch Eisen niedergeschlagen wird. Aus der Eisenlösung schlägt sich durch Stehen an der Luft ein großer Theil des Eisens als basisches Salz nieder, so daß durch Abdampfen schwefelsaures Natron und Kochsalz auskrystallisiren, das man wieder auflöst, durch Chlorcalcium zerlegt, mit einer weiteren Portion Kochsalz versetzt, und nun von Neuem zum Extrahiren benutzt. — b) Die zweite Methode rührt von Ziervogel her: diese gründet sich auf die ungleich schwerere Zersetzbarkeit des schwefelsauren Silberoxyds, als des schwefelsauren Kupferoxyds und Eisenoxyduls, in der Hitze. Man röstet zu diesem Zweck den gemahlenen Kupferstein unter fortwährendem Umrühren zunächst einige Stunden auf dem obern Heerd eines Doppelröstofens, alsdann setzt man diesen Prozeß in dem untern Heerd ebenfalls einige Stunden fort, indem man die Masse hier zwei Stunden lang sich selbst überläßt und dann unter Umrühren bei Kirschrothglühhitze gaar röstet. Zeigt die Probe, daß alle Kupfer- und Eisensalze zersetzt sind, so laugt man das Röstprodukt in hölzernen Bottichen mit heißem Wasser aus und schlägt das Silber mittelst Kochsalzlösung aus der Lauge nieder, welches dann in Tiegeln reducirt wird. Nach dieser Methode soll der ganze Silberverlust im Durchschnitt 6,5% betragen, wonach dieser Prozeß bei seiner großen Einfachheit und sonstigen Billigkeit bei weitem der vortheilhafteste für die Silbergewinnung sein dürfte.

Das nach den beschriebenen Methoden dargestellte Silber ist niemals ganz frei von fremden Metallen; um es ganz chemisch rein zu erhalten, muß man das unreine Blicksilber oder das mit Kupfer legirte in verdünnter Salpetersäure

auflösen und das Silber mittelst Kochsalzlösung als Chlorsilber niederschlagen und dieses nach dem Trocknen nach und nach in geschmolzene Potasche oder Soda eintragen, hierbei schäumt die geschmolzene Masse etwas auf, indem Kohlensäure entweicht, während Chlorkalium oder Chlornatrium gebildet wird, verstärkt man dann die Hitze, so erhält man das Silber als einen zusammengeschmolzenen Regulus. Bei der Reduktion größerer Quantitäten von Chlorsilber mengt man zweckmäßig das Chlorsilber mit gebranntem Kalk und einer kleinen Menge Borax. Dieses Gemenge schmilzt, da es keine Kohlensäure enthält, ohne Schäumen zusammen. — Das Feinsilber wird, außer zu chemischen Geräthschaften, zu ächtem Silberschaum und ächter Silberbronce (welche das durch Kupfer aus einer verdünnten Silberlösung niedergeschlagene feine Silberpulver ist) nur selten für sich verarbeitet, indem es zu weich ist und im Gebrauch sich rasch abnutzt.

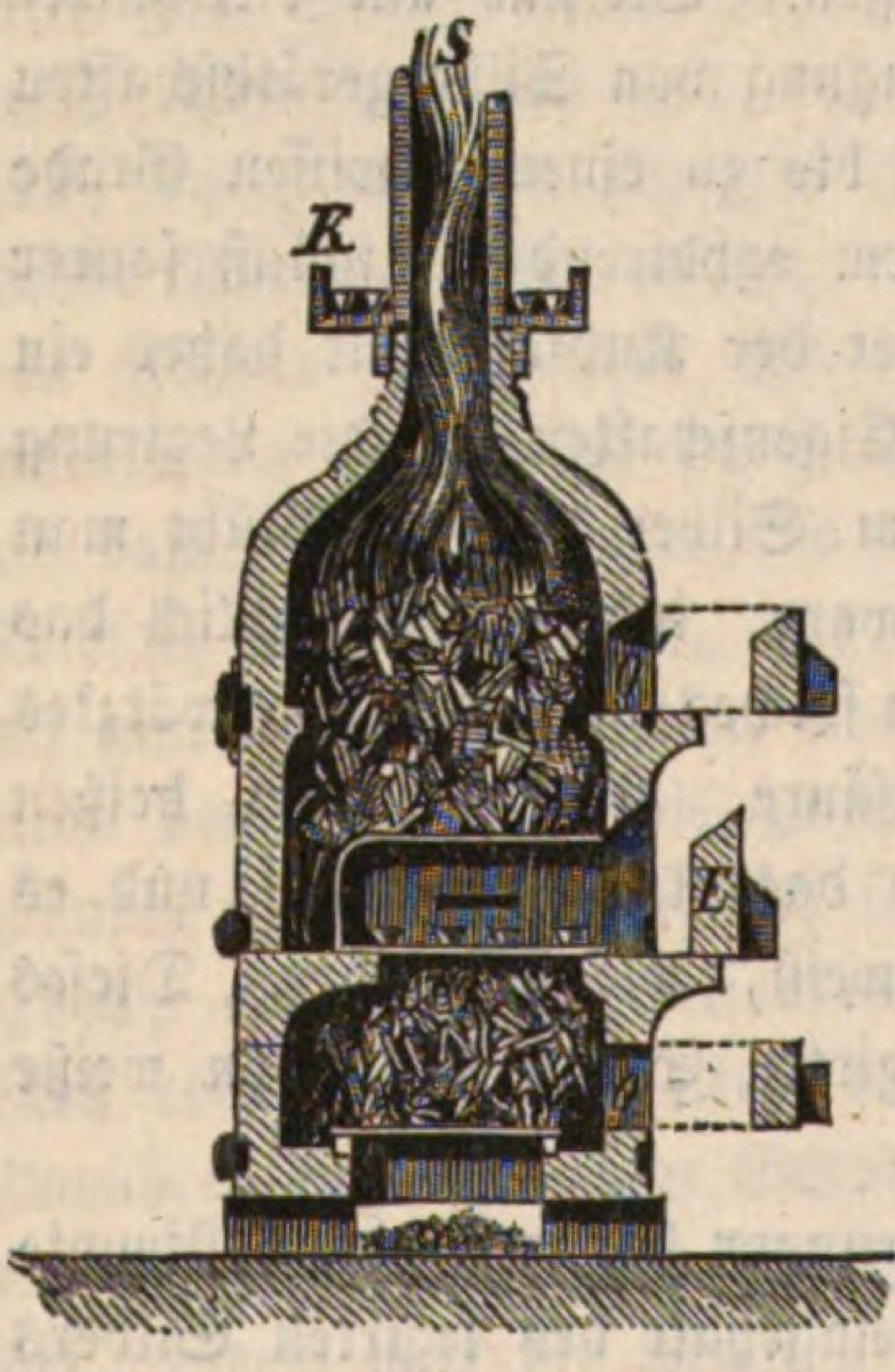
Legirungen des Silbers. Das Silber legirt sich mit den meisten der bisher betrachteten schweren Metalle, von denen seine Legirungen mit Kupfer am wichtigsten sind. Diese beiden Metalle vereinigen sich unter jedem Verhältniß unter einander und liefern je nach dem Vorherrschen des einen oder andern Metalles, gelblich weiße bis gelblich rothe Legirungen. Sie sind alle viel härter als feines Silber und werden deßhalb zur Anfertigung von Silbergeräthschaften und Münzen benutzt. Das Silber ist aber nur bis zu einem gewissen Grade im Stande, das Kupfer vor dem Angriff und dem oxydirenden Einfluß saurer Flüssigkeiten oder der Luft zu schützen, überschreitet der Kupfergehalt daher ein bestimmtes Quantum, so treten alle nachtheiligen Eigenschaften für die Legirung hervor, welche das Kupfer im Vergleich mit dem Silber besitzt. Glüht man ein mit Kupfer legirtes Silber, so wird es schwarz, indem oberflächlich das Kupfer sich zu Kupferoxyd oxydirt; behandelt man solches im Feuer geschwärztes Silber mit einer Beize, als verdünnte Schwefelsäure, oder mit einer heißen Lösung von Kochsalz und Weinstein, so löst sich das Kupferoxyd auf und es erscheint die Legiruug auf der Oberfläche rein weiß, wie Feinsilber. Dieses Verhalten benutzt man, um dem mit Kupfer legirten Silber die schön weiße Oberfläche des reinen Silbers zu geben.

Wegen der vielfachen Anwendung dieser Legirungen hat man eine bestimmte Beziehungsweise und Benennungsweise für den Feingehalt des legirten Silbers eingeführt. Man hat nämlich hierbei das Gewicht einer rauhen Mark = 16 Loth, das Loth = 18 Gran zu Grunde gelegt, und drückt nun durch das Wort löthig den Feingehalt in der Weise aus, daß z. B. eine Legirung aus 12 Th. Silber und 4. Th. Kupfer, 12löthig, und eine Legirung, welche in der Mark nur 2 Loth fremde Metalle enthält, 14löthiges Silber genannt wird, welcher Gehalt in den meisten Ländern durch einen besonderen Stempel mit der zugehörigen Zahl 12, 14 u. s. w. auf allen Silbergeräthschaften eingeschlagen sein muß.

Bei dem hohen Werth des Silbers und seiner Anwendung zu Münzen ist es wichtig, den Feingehalt einer Silberlegirung leicht und mit Sicherheit er-

mitteln zu können; am einfachsten ist die **Probe durch den Strich**, durch welche man aber den Feingehalt nur annäherungsweise ermitteln kann, man macht nämlich mit der Legirung einige Striche auf einem Probirstein (ein mattgeschliffener möglichst schwarzer Kieselschiefer) und vergleicht diese, in Hinsicht ihrer Farbe, mit Strichen, die man mit den Probirnadeln (kleine Stäbe von genau gekannten Legirungen) dicht neben die der fraglichen Legirung macht. Von der Aechtheit überzeugt man sich durch Befeuchten der Striche mit verdünnten Säuren, namentlich mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, wodurch sie natürlich nicht verschwinden dürfen, während Salpetersäure sie rasch und vollständig auflöst. — Genauer ist die **Probe durch Kupellation**; diese ist eine exakte Wiederholung des Treibprozesses, wie wir ihn beim Treibheerd kennen gelernt haben. Man wiegt nämlich eine kleine Menge, etwa 1 Gramm der fraglichen Legirung, genau ab, bestimmt annähernd durch die Strichprobe ihren Feingehalt und schmilzt sie nun je nach ihrem Kupfergehalt mit mehr oder weniger reinem Blei auf einer kleinen, von geschlämmter Knochenasche geformten Kapelle, zusammen, und treibt sie in der Regel in einem kleinen transportabeln thönernen Kupellirofen (Fig. 50) unter einer den Luftzutritt gestattenden, kleinen, von Tiegelmasse gefertigten Muffel, ab. Man verfährt hierbei so: daß man den ganzen Ofen anheizt und die Kapellen auf dem Kranz K des eisernen Aufsatzrohrs S trocknet und anwärmt, alsdann setzt man sie in die Muffel und schmilzt zunächst das zur Probe nöthige reine silberfreie Blei darauf ein und legt dann die in eine dünne Bleifolie eingeschlagenen Proben dazu. Der Bleizusatz muß bei einem größeren Kupfergehalt auch größer genommen werden, so daß er oft das 10- bis 15fache der Silberprobe erreicht. Die Temperatur muß rasch gesteigert werden, damit die ganze Probe schnell in Fluß kommt und das Blei nicht allein schmilzt, wodurch es sonst sich noch vor dem Legiren oxydiren würde; zu diesem Zweck füllt man durch die Oeffnungen O und O′ den Ofen ganz mit Kohlen, während man die Muffel durch den Einsatz E schließt. Da durch die Oeffnungen der Muffel hinreichend Luft eintreten kann, so oxydirt sich das Blei ziemlich rasch und zieht sich in die poröse Masse der Kapelle ein, welche ungefähr ein ihr gleich großes Gewicht an Bleioxyd aufsaugen kann. Ist alles Blei verschwunden und hat das Silber geblickt, so nimmt man die Proben heraus, deren äußeres Ansehen das Gelungensein des Treibens genau erkennen läßt, gespratzte Proben werden für die Bestimmung verworfen, solche aber, welche ein glattes, unten flaches, leicht von der Kapelle ablösbares Korn haben, als brauchbar, durch das Gewicht

Fig. 50.



bestimmt. Das kupellirte Silber enthält zwar stets noch Spuren von Blei, wogegen das in die Kapelle eingezogene Bleioxyd eine kleine Menge Silber (Kapellenraub) mit fortführt. Da sich hierdurch die Fehler compensiren, so erreicht man durch die Kupellation eine bis auf 0,002 oder 0,003 gehende Genauigkeit. Viel genauer, und dadurch gegenwärtig ziemlich allgemeiner angewandt, ist die sog. nasse Probe. Man löst etwa 1 Gramm der Probe in 5 bis 6 Th. Salpetersäure in einem Glaskölbchen, gießt den Inhalt in eine Stöpselflasche und spült mit destillirtem Wasser das Kölbchen sorgfältig aus und fügt es zu der concentrirten salpetersauren Lösung; hierauf setzt man aus einem graduirten Gefäß (meistens einer graduirten Pipette), zu der Silberlösung so lange von der sog. Normallösung (Wasser, in welchem so viel reines Kochsalz gelöst ist, daß 1 Deciliter dieser Lösung genau ausreicht, die Lösung von 1 Gramm reinem Silber als Chlorsilber zu fällen) zu, als noch ein deutlicher Niederschlag erfolgt; hierauf verschließt man die Flasche und schüttelt sie gehörig um, wodurch der käsige Niederschlag des Chlorsilbers sich rasch absetzt, und vollendet die Ausfällung der letzten Spuren noch gelösten Silbers, mit der sog. Decimallösung (eine Lösung, welche 10mal verdünnter ist, als die Normallösung). Aus dem Verbrauch der beiden Flüssigkeiten ergibt sich nun mit Schärfe der Gehalt an feinem Silber in der Probe. War die Probe goldhaltig, so bleibt dieses beim Lösen in der Salpetersäure zurück, und wird nach dem Auswaschen und Glühen durch das Gewicht direkt bestimmt.

Versilberung. Die schöne Farbe des Silbers, sowie seine Unveränderlichkeit an der atmosphärischen Luft, veranlaßt, daß man es in der mannigfachsten Art zu Ueberzügen, Versilberungen, auf andern unedlen Metallen, namentlich auf Kupfer, Messing und Bronze verwendet. Die solideste Art der Versilberung ist das Plattiren mit Silber; dieses geschieht so, daß man eine starke Platte von gutem reinem Kupfer auf der ganz ebenen Oberfläche, durch Abbeizen und Abziehen mit dem Schabeisen, vollkommen metallisch macht, und dann eine oder mehrere Lagen ganz reiner Silberfolie (deren Gewicht bis zu $^1/_{12}$ der Kupferplatte betragen kann), darauf legt, diese mittelst des Polirstahls gut auf das Kupfer andrückt, und an den Rändern der Kupferplatte umfalzt. Hierauf umgibt man die mit Silber belegte Kupferplatte noch mit einem ausgeglühten dünnen Kupferblech und läßt dieses so vorgerichtete Packet zum besseren Anliegen der einzelnen Schichten, einmal kalt durch die Walzen eines guten Walzwerks gehen, hierauf erhitzt man es rasch unter einer Muffel bis zum schwachen Rothglühen, und bringt es dann unter das bereits enger gestellte Walzwerk; hierbei vereinigt sich das Silber mit dem Kupfer so innig, daß es geglüht, gewalzt und gehämmert werden kann, ohne daß ein Abblättern stattfindet. Ist es beim Walzen hart geworden, so glüht man es vor dem weiteren Auswalzen schwach aus und fährt hiermit so lange fort, bis das plattirte Blech die gewünschte Stärke hat. Schon nach dem ersten Ausglühen springt der kupferne Umschlag unter den Walzen ab.

Die der Plattirung am nächsten kommende Versilberung ist die Feuerversilberung. Die wohl gereinigten metallischen Gegenstände werden durch Bestreichen mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd schwach angequickt und hierauf eine dünne Schichte Silberamalgam (1 Th. Silber und 8 Th. Quecksilber) aufgerieben und das Quecksilber über Kohlenfeuer verflüchtigt, wobei die Oberfläche durch gebildetes Kupferoxyd schwarz erscheint, welches aber durch Beizen mit Weinstein und Kochsalzlösung leicht entfernt werden kann. Für starke Versilberungen wiederholt man das Auftragen des Amalgams einigemal. Eiserne Gegenstände müssen vorher verkupfert, oder in einem kochenden Bade von Quecksilber, Eisenvitriol, Salzsäure und Wasser, vorher verquickt werden.

Weniger haltbare Versilberungen kann man auf sehr verschiedene Arten bewerkstelligen. Eine schöne matte Versilberung erhält man auf kaltem Weg z. B. dadurch, daß man auf die gereinigten Metalle ein fein geriebenes feuchtes Gemenge von 1 Th. Chlorsilber, 1 Th. Kochsalz, 3 Th. Potasche und 1 Th. Schlämmkreide mittelst eines weichen Korkes so lange aufreibt, bis die Fläche schön weiß erscheint, worauf man sie mit Wasser abspült und mit weichem Leder trocknet. Eine einfache nasse Versilberung ist der Silbersud. Man taucht das gereinigte Metall $1/4$ Stunde lang in eine siedende Lösung von gleichen Th. Weinstein und Kochsalz und $1/6$ Th. Chlorsilber.

Von allen nassen Versilberungen ist die galvanische die schönste und dauerhafteste. Man benutzt hierzu die Lösung eines Doppelsalzes von Cyansilber mit Cyankalium, welche man für diesen Zweck so bereitet, daß man die Lösung von 3 Th. salpetersaurem Silberoxyd zu der Lösung von $7^1/_2$ Th. Cyankalium in 200 Th. Regenwasser setzt, das Gemische einige Zeit digerirt und zuletzt $1/4$ Stunde lang siedet. Vor dem Gebrauch verdünnt man diese Lösung noch mit 500 Th. Wasser, kocht abermals auf und läßt die Flüssigkeit sich klären. In diese Lösung bringt man die wohl gereinigten Gegenstände, indem man sie mit dem Zinkpol eines größeren galvanischen Elements oder einer Batterie verbindet, während man an das Ende des andern (—) Pols ein Silberblech befestigt, welches man dem zu versilbernden Gegenstand unter der Lösung möglichst nahe gegenüberstellt. In der neuern Zeit benutzt man in England zur Zerlegung der Silberlösung den galvanischen Strom electromagnetischer Rotationsapparate, welche durch Dampfkraft in Bewegung gesetzt werden und bei denen 4 große an einem Schwungrad befestigte Hufeisenmagnete um die fest stehende Drahtspirale rotiren.

Auch bemüht man sich, in neuester Zeit, die Quecksilberbelegung der Spiegel durch eine dünne Versilberung zu ersetzen. Gibt man nämlich zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniakflüssigkeit, eine geringe Menge einer alkoholischen Lösung von flüchtigen Oelen, namentlich von einem Gemenge aus Cassia- und Nelkenöl, so setzt sich aus der filtrirten klaren Lösung nach einiger Zeit das Silber auf die reinen Wände der Gefäße, als der vollkommenste Metallspiegel, ab. Eine ähnliche Wirkung haben Traubenzucker und viele andere organische Körper.

Silber und Sauerstoff. Es sind drei Oxydationsstufen des Silbers bekannt: ein Oxydul, ein Oxyd und ein Superoxyd.

Das Silberoxydul $Ag_2O = 224$ oder 2800 bildet ein schwarzes Pulver, das unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt; es zerfällt in der Wärme und durch Einwirkung des Sonnenlichts, in Silber und Sauerstoff; Säuren und Ammoniak verwandeln es in Oxyd und Metall. Es bildet sich durch Erhitzen einiger Silbersalze mit organischer Säure, als Bernsteinsäure, Citronensäure u. s. w., in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas. Die Salze bräunen sich hierbei und verwandeln sich in Oxydulsalze, aus deren Lösung Kali das Oxydul ausfällt.

Silberoxyd $AgO = 116$ oder 1450, in 100 Th. 93,10 Ag und 6,90 O. Dieses ist ein schweres braunes Pulver, das in geringer Menge in Wasser löslich ist und schwach alkalisch reagirt; es löst sich in Schwefelsäure, sehr leicht in Salpetersäure, Essigsäure 2c., mit denen es sich zu krystallisirbaren Salzen vereinigt, aus deren Lösungen es sich durch Kali ausfällen läßt.

Das Silberoxyd vereinigt sich mit Ammoniak zu einer schwarzen krystallisirbaren Verbindung ($NH_3 . AgO$), die sich schon durch Berührung, Reibung oder Erwärmung mit großer Heftigkeit in Silber, Wasserdampf und Stickgas zerlegt. Nach dieser Eigenschaft führt diese Verbindung wohl auch den Namen *Berthollet's Knallsilber*.

Silbersuperoxyd $AgO_2 = 124$ oder 1550. Es krystallisirt in schwarzen Octaëdern, die sich beim Zersetzen einer salpetersauren Silberoxydlösung durch den galvanischen Strom ausscheiden. Es gibt seinen Sauerstoff sehr leicht an brennbare Körper ab, entwickelt mit Salzsäure Chlor, mit Ammoniak Stickgas.

Schwefelsilber $AgS = 124$ oder 1550. Man kennt nur diese eine, dem Oxyd entsprechende, Schwefelverbindung des Silbers, welche in der Natur sowohl allein (*Glaserz*), als auch in Verbindung mit andern Schwefelmetallen, vorkommt (v. S. 284). Künstlich bildet es sich leicht durch Erhitzen von Silber mit Schwefel, oder durch Fällen einer Silberlösung mit Schwefelwasserstoff; blankes Silber läuft in der Nähe von Schwefel oder in schwefelwasserstoffhaltiger Luft schwarz an. Das Glaserz krystallisirt in regulären Formen und läßt sich, wie das derbe Schwefelsilber, schneiden; es kann ohne Zersetzung geschmolzen werden und löst sich in concentrirter Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel auf. Das Schwefelsilber dient zur Verfertigung der *niellirten* Arbeiten, es wird bei diesen in die gravirte Silberarbeit, eine Legirung von Silber, Kupfer, Blei und Schwefel, eingeschmolzen.

Haloidsalze.

Chlorsilber (*Hornsilber*) $AgCl = 143,5$ oder 1794, in 100 Th. 75,26 Ag und 24,74 Cl. Diese Verbindung, welche zuweilen in der Natur

fertig gebildet vorkommt und den Namen Hornerz führt, bildet sich überall da, wo Chlor, mit Silber oder Verbindungen des Silbers, in Berührung kommt; ebenso durch Fällen irgend einer Silberlösung mittelst der Lösung einer Chlorverbindung. In letzterem Zustand bildet das Chlorsilber einen weißen, am Licht schnell violett bis schwarz werdenden, dicken käsigen Niederschlag, der sich in Ammoniak leicht auflöst, dagegen aber in Wasser oder verdünnten Säuren ganz unlöslich ist. Bei 260° schmilzt es zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer durchscheinenden grünlich grauen geschmeidigen Masse erstarrt. Aus der ammoniakalischen Lösung kann es durch Verdunstung in schönen Octaëdern erhalten werden. Cyankalium, unterschwefligsaures Natron und Kochsalzlösung lösen es ebenfalls etwas auf. Einige Metalle, wie Eisen, Zink, Kupfer ꝛc., zerlegen es, namentlich unter Mitwirkung von angesäuertem Wasser, in metallisches Silber, während sich die Metalle als Chlormetalle auflösen. Man bedient sich dieses Wegs, aus dem Chlorsilber, ohne Anwendung eines Schmelzprozesses, reines Silber darzustellen.

Dem Chlorsilber sehr ähnliche Verbindungen liefert das Silber mit dem Brom, Jod und Cyan ($AgBr$, AgJ und $AgCy$); diese werden ebenfalls sehr leicht durch das Licht zersetzt. Chlor verwandelt sie, unter Abscheidung der Haloide, in Silberchlorid. Das Cyansilber zerlegt sich auch schon in der Glühhitze in Silber und Cyangas (v. S. 148).

Lichtbilder. Die leichte Reductionsfähigkeit der Haloidverbindungen des Silbers machten es Daguerre möglich, das durch eine Sammellinse concentrirte Bild einer gewöhnlichen camera obscura zu fixiren. Daguerre bediente sich zu diesem Zwecke ganz reiner polirter, mit Silber plattirter Kupferplatten, welche auf der Oberfläche, durch Anlaufenlassen über Jod, in Jodsilber verwandelt wurden, und auf welche er nun das objective Bild der camera obscura einwirken ließ. Hierdurch zerstört das Licht, je nach seiner mehr oder weniger kräftigen oder längeren Einwirkung, die Verbindung zwischen dem Silber und dem Jod, so daß auf den Stellen, an welchen die Lichtwirkung am kräftigsten war, das Jodsilber fast vollständig reducirt ist; der hierdurch entstehende Farbenunterschied ist jedoch so gering, daß er in den seltensten Fällen schon wahrgenommen werden kann. Ein deutliches Hervortreten dieser chemischen Veränderung auf der Oberfläche der Platte erreichte Daguerre dadurch, daß er die Platte in einem dunklen Raum kurze Zeit den Dämpfen von auf 60 bis 70° erwärmtem Quecksilber aussetzt. Diese verdichten sich dann hauptsächlich nur auf den reducirten Theilen der Oberfläche, und verwandelt diese je nach dem Grad der Reduktion in matt glänzendes rein weißes Amalgam, während die übrigen Partieen dunkel bleiben. Um eine weitere Veränderung des Lichtbildes durch die spätere Einwirkung des Tageslichts auf die übrigen Theile der Jodsilberschicht zu beseitigen, legt man die gequecksilberte Platte in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron, welches die Haloidverbindungen des Silbers leicht auflöst. Um es noch haltbarer zu machen und dem Schatten noch mehr

Tiefe zu geben, vergoldet man es, indem man eine dünne Schicht einer alkalischen Goldlösung darauf gießt und die Platte erwärmt, wodurch das Bild auch fester und haltbarer wird. In neuerer Zeit ist es sogar gelungen, solche Platten zu ätzen und Abdrücke, wie von gewöhnlichen geätzten Kupferplatten, zu nehmen. Gegenwärtig wendet man kein freies Jod mehr zum Jodiren der Platten an, sondern legt sie über eine dünne weingelbe wässerige Lösung von Chlorjod, welchem zu noch größerer Empfindlichkeit oft eine Spur Brom zugefügt wird, und setzt sie so lange den Dämpfen dieser Lösung aus, bis die Platte schön rosenroth erscheint. Mit solchen Platten ist es gelungen, in einigen Secunden, selbst in $1/2$ Secunde, also durch eine fast nur momentane Lichteinwirkung, sehr scharfe Lichtbilder zu erhalten, so daß es möglich war, selbst von bewegten Gegenständen deutliche Bilder zu nehmen. Solche Lichtbilder auf Silberplatten nennt man in der Regel nach ihrem Erfinder Daguerreotypen.

Später hat man sich bemüht, auch Lichtbilder auf Papier, welches mit den gegen das Licht so empfindlichen Silbersalzen imprägnirt wird, hervorzubringen. Den Bemühungen Talbot's gelang es zuerst, schöne Lichtbilder auf diesem Weg zu erzeugen, die man jetzt mit der Schönheit, Schärfe und Vollkommenheit darstellt, daß sie den Malern als werthvolle Studien dienen; sie haben nicht den unangenehmen spiegelnden Metallglanz der Daguerreotypen und lassen eine unbegrenzte Vervielfältigung zu. Zum Unterschied dieser Lichtbilder von den auf Silberplatten nennt man diese Lichtbilder „Photographieen“. Ein gegenwärtig übliches Verfahren zu ihrer Darstellung ist im Wesentlichsten folgendes: Auf eine Auflösung von 1 Th. salpetersaurem Silberoxyd in 30 Th. Wasser legt man 1 Minute lang ein Stück feines recht gleichmäßiges Briefpapier, hierauf läßt man es abtropfen und im Dunklen trocknen, und zieht es alsdann, mit der präparirten Seite nach oben, langsam durch eine Lösung von 1 Th. Bromkalium und 25 Th. Jodkalium in 560 bis 600 Th. Wasser, spült es in reinem Wasser ab, läßt es im Dunkeln trocknen und hebt es in einer vor Licht geschützten Mappe bis zur Verwendung auf. Dieses Papier befeuchtet man vor der Aufnahme mit einer Lösung von 6 Th. salpetersaurem Silberoxyd, 11 Th. conc. Essigsäure und 60 Th. Wasser, legt es mit der präparirten Seite auf eine in die camera obscura passende Spiegelglasplatte, bedeckt es mit einigen Blättern feuchten Papiers und drückt es durch eine zweite Glasplatte fest gegen die erste an. Nun setzt man es der Lichtwirkung in der camera obscura aus und legt es hierauf in eine concentrirte Lösung von Gallussäure, wodurch das Bild rasch zum Vorschein kommt; ist es hinreichend kräftig, so spült man es in reinem Wasser ab und legt es nun noch $1/4$ Stunde in eine Lösung von 1 Th. Bromkalium in 40 Th. Wasser, laugt es gut in Wasser aus und trocknet es zwischen Löschpapier. Das so entstandene Bild ist ein negatives, d. h. die Lichtpartieen des Bildes sind dunkel, während die Schattenpartieen hell sind. Es ist deßhalb nöthig, dieses Bild in ein positives umzukehren. Dieses bewirkt man dadurch, daß man das negative Bild durch Einschmelzen von reinem Wachs möglichst transparent und unangreifbar für wässerige

Lösungen macht und dann mittelst direkter Lichtwirkung auf ein ebenfalls mit Silbersalzen imprägnirtes Papier, eine Copie davon nimmt. Zur Anfertigung des Copirpapiers legt man dünnes sehr gleichförmiges Papier zunächst auf die Oberfläche einer Lösung von 1 Th. Kochsalz und 10 Th. Wasser, trocknet es zwischen Löschpapier und legt es alsdann mit der gesalzenen Seite auf eine Lösung von 1 Th. salpetersaurem Silberoxyd in 5 Th. Wasser, nimmt es nach 10 bis 20 Secunden fort, und legt es mit der Rückseite auf Fließpapier und trocknet es im Dunkeln. Behufs des Copirens legt man nun das negative Bild mit seiner rechten Seite auf das Copirpapier, preßt beide Blätter zwischen zwei Spiegelglasplatten und setzt sie so lange dem direkten Sonnenlicht aus, bis die Lichtpartieen des negativen Bildes auf dem Copirpapier die nöthige Schwärze erhalten haben. Hierauf weicht man die Copie in reinem Wasser $^1/_4$ Stunde lang auf, und legt sie dann so lang in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron, der einige Tropfen salpetersaures Silberoxyd zugesetzt sind, bis die Schatten des Bildes einen rein schwarzen Ton angenommen haben, alsdann nimmt man es heraus und wässert es, um jeder weiteren Farbenveränderung durch das Licht vorzubeugen, noch $^1/_2$ Tag lang in reinem Wasser aus.

Aus dem angeführten Verfahren geht hervor, daß man sich mit Hülfe eines negativen Bildes beliebig viele positive Copien verschaffen kann. Da für die Vervielfältigung solcher Photographieen, bei bedecktem trübem Himmel, oft lange Zeit erforderlich ist, so hat man sich in neuester Zeit bemüht, auch dem Copierpapier, durch Anwendung von Brom-, Jod- und Cyankalium, bei seiner Anfertigung eine solche Empfindlichkeit zu ertheilen, daß schon Kerzenlicht die Darstellung positiver Bilder darauf gestattet und man bei hellen Sommertagen 200 bis 300 Copien nehmen kann, eine Geschwindigkeit, die fast den Kupferdruck übertrifft.

Die auf dem beschriebenen Weg dargestellten Photographieen haben bei weitem nicht die Schärfe der Daguerreotypen, sie haben aber den Vorzug, frei von aller Spiegelung zu sein und ein weiteres Ausmalen zu gestatten. Einen weiteren Fortschritt hat die Photographie in jüngster Zeit durch die Anfertigung von negativen und positiven Lichtbildern auf präparirte Glastafeln erfahren. Das Glas wird mit einer sehr dünnen Albumin- (Eiweiß), Leim- oder Collodiumschicht überzogen und diese auf eine der angeführten Methoden ähnliche Weise mit Silbersalzen imprägnirt. Diese Bilder sind fast eben so scharf, als die auf Silberplatten, und lassen bei der vollkommenen Durchsichtigkeit des Glases ein viel schärferes Copiren, als die negativen Papierbilder, zu.

Sauerstoffsalze.

Salpetersaures Silberoxyd (Höllenstein) $AgO . NO_5 =$ 170 oder 2125. Krystallisirt bildet es farblose gerade rhombische Prismen oder Tafeln, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen; es hat einen

scharf metallischen Geschmack. Am Licht reducirt es sich theilweise und wird grau. Es kann ohne Zersetzung geschmolzen werden, bei noch höherer Temperatur zerfällt es aber in salpetrigsaures Silberoxyd und bei fortgesetzter Einwirkung der Wärme in Silber und Sauerstoff. Das geschmolzene Salz bildet nach dem Erstarren eine weiße krystallinisch strahlige Masse. Es zerstört alle organischen Substanzen, wirkt daher ätzend auf die Haut und färbt sie schwarz. — Man erhält es durch Auflösen von Silber in Salpetersäure, Abdampfen und Krystallisiren der salpetersauren Lösung. Auch aus kupferhaltigem Silber gewinnt man es leicht dadurch rein, daß man die salpetersaure Lösung in einem Porzellantiegel eindampft und nach dem Trocknen so lange schmilzt, bis die klare Salzmasse farblos erscheint und eine kleine Probe sich farblos auflöst und durch Ammoniak nicht mehr blau wird. Das salpetersaure Kupferoxyd zersetzt sich nämlich in der Schmelzhitze und hinterläßt reines Kupferoxyd, während das Silbersalz unzersetzt bleibt. Löst man nun die Salzmasse auf, so bleibt das Kupferoxyd ungelöst zurück. Das geschmolzene salpetersaure Silberoxyd (Höllenstein) kommt in der Form von kleinen gegossenen runden Stangen (ähnlich dem Aetzkali) in den Handel, da es in der Medicin hauptsächlich in dieser Form angewendet wird. Es dient in manchen Fällen zum Schwarzfärben organischer Stoffe, z. B. Elfenbein, zum Zeichnen der Wäsche u. s. w. Die durch Silbersalze herrührenden schwarzen Flecken können in der Wäsche, ebenso wie auf der Haut, durch eine starke Lösung von Cyankalium entfernt werden. Seine Lösung bildet eines der wichtigsten Reagentien.

Schwefelsaures Silberoxyd $AgO.SO_3$. Ist ein schwerlösliches in rhombischen Prismen krystallisirendes weißes Salz, das sich in 200 Th. kalten Wassers löst. In der Hitze schmilzt es und zerlegt sich bei anhaltender Hitze in Silber, Sauerstoff und Schwefelsäure. Es bildet sich beim Auflösen von Silber in heißer concentrirter Schwefelsäure; aus dem salpetersauren Salz erhält man es als weißen Niederschlag durch Zersetzung dessen Lösung mit schwefelsaurem Natron.

Knallsaures Silberoxyd $AgO.C_2NO$. Es bildet feine glänzende nadelförmige schwerlösliche Krystalle, die sich durch Erwärmen, Reibung oder Stoß, noch leichter als das Knallquecksilber, unter heftiger Explosion zersetzen. Auch explodirt es durch Berührung mit concentrirter Schwefelsäure. Salpetersäure zersetzt es nicht. Seine Bildung ist der des knallsauren Quecksilbers analog; man digerirt nämlich eine saure Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Alkohol einige Zeit in der Wärme und wäscht den hierbei gebildeten Niederschlag mit kaltem Wasser ab. —

Kennzeichen der Silbersalze: In ihren Auflösungen geben Salzsäure und alle löslichen Chlorverbindungen, einen weißen in Wasser und Säuren fast ganz auslöslichen, weißen käsigen Niederschlag, der sich, wie die meisten in Wasser unlöslichen Silbersalze, in Ammoniak leicht auflöst und der

sich am Licht, selbst unter Wasser, schnell violett bis schwarz färbt. Schwefelsäure und schwefelsaure Alkalien erzeugen in concentrirten Lösungen ebenfalls einen weißen Niederschlag. Kaustische Alkalien fällen die Silbersalze braun; kohlensaure Alkalien weiß; chromsaures Kali dunkelbraunroth; Jodkalium blaßgelb, in Salpetersäure und Ammoniak unlöslich; Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium schwarz. Zink, Eisen, Kupfer, ebenso Eisenvitriol und viele desoxydirende Substanzen, fällen aus den Silbersalzen metallisches Silber. Vor dem Löthrohr in der Reduktionsflamme behandelt, geben sie leicht ein reguliniſches Silberkorn. Die Glasflüsse werden von einigen Silbersalzen, namentlich von Chlorsilber, tief gelb gefärbt.

Auch das Silber gehört zu den am längsten bekannten Metallen, so daß man schon im Alterthum mit seiner Bearbeitung vollkommen vertraut war. Die Araber sollen sogar schon im 8ten Jahrhundert die Bereitung des Höllensteins verstanden haben. Im 17ten Jahrhundert entdeckte Kunkel das schwefelsaure und das knallsaure Silberoxyd; zu letzterem Salz lieferten später Brugnatelli und Howard genauere Vorschriften zu dessen Bereitung, während erst 1824 Liebig und Gay-Lussac dessen Natur und Zusammensetzung näher ermittelten. Das Silberoxyd und das Silbersuperoxyd lehrten Proust und Ritter zu Anfang dieses Jahrhunderts näher kennen. Das Silberoxydul wurde 1839 von Wöhler entdeckt.

Gold

Aurum Au = 196,4 oder 2455.

Das Gold ist wie das Silber ziemlich verbreitet, findet sich aber stets nur in geringer Menge. Es kommt fast nur gediegen vor und zwar entweder rein oder legirt, am häufigsten mit Silber, seltener mit Palladium und Kupfer oder in anderen Erzen eingesprengt, so sind z. B. alle Schwefelkiese des Grundgebirges goldhaltig. Von eigentlichen Golderzen existirt nur das Tellurgold, welches aber zu den größten mineralogischen Seltenheiten gehört. Das gediegene Gold findet sich hauptsächlich auf Gängen im älteren Gebirge im Quarz eingesprengt, oder auf der Grenze der krystallinischen Schiefergebirgsarten in kleinen Quarzadern; die größten Mengen werden aber aus dem Schuttlande und dem Sande vieler Flüsse gewonnen, so namentlich in Brasilien, Mexico, Chili, Californien, Neu-Südwales, im Ural, in Norwegen, in Ungarn u. s. w. Das Gold der Flüsse und des Schuttlandes bildet in der Regel dünne kleine Blättchen, die oft so klein sind, daß 20 dieser Goldflitter kaum 1 Milligramm wiegen; doch haben sich auch gediegene Massen bis zu 72 Pfund schwer im Ural gefunden. Der Sand der meisten großen Flüsse ist

goldhaltig, so enthält z. B. der Rheinsand ungefähr 0,00000015 Gewichtstheil Gold, welcher Gehalt aber wenigstens achtmal zu gering ist, um noch mit Vortheil ausgebeutet werden zu können. —

Das Gold ist durch seine schöne gelbe Farbe, so wie im polirten Zustand durch seinen lebhaften Metallglanz ausgezeichnet. Es krystallisirt in Hexaëdern und Octaëdern. Das spec. Gewicht des gegossenen ist 19,258, des gewalzten oder geschlagenen 19,36 bis 19,48; es ist weicher als Silber und ganz außerordentlich geschmeidig, so daß man Goldblättchen von 0,00009 Millimeter dick daraus geschlagen hat, die mit grüner Farbe durchscheinend sind. Es schmilzt schwerer als Kupfer und zieht sich beim Erstarren stark zusammen, so daß Feingold sich nur schwierig in Formen gießen läßt. An der Luft und im Feuer erhält es sich vollständig blank. Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure lösen es nicht auf; freies Chlor greift es dagegen stark an, weshalb es auch das Königswasser unter Bildung von Goldchlorid auflöst. Das durch Fällen bereitete fein zertheilte Gold sieht braun aus, nimmt aber durch Reiben oder Glühen seine gelbe Farbe wieder an. In diesem fein zertheilten Zustand ist es auch in Cyankalium, so wie in Selensäure und Jodsäure löslich.

Metallurgie des Goldes: Da das Gold fast nur gediegen vorkommt, so ist seine Gewinnung ziemlich einfach und besteht vorzugsweise in einer Aufbereitung und sorgfältigen Schlämmung der güldischen Erze, wodurch concentrirterer Goldschliech erhalten wird. Das Verwaschen der Golderze und des goldhaltigen Sandes führt man entweder aus freier Hand auf flachen hölzernen Schaalen aus, in deren trichterförmiger Vertiefung sich die Goldflitterchen durch ihre große spec. Schwere ansammeln; oder man benützt vortheilhafter Stoß- und Kehrheerde oder sog. Sichertröge. Ist der Schliech hinreichend goldhaltig, so zieht man durch Amalgamation das Gold aus, befreit das gebildete Amalgam vom überschüssigen Quecksilber durch Auspressen und destillirt (ganz so wie es bei dem Silber angegeben wurde) das Quecksilber aus dem Amalgame ab. Versuche, welche man in Sibirien im Großen angestellt hat, haben ergeben, daß aus dem goldführenden Sande durch Waschen höchstens $^1/_8$ des Goldes gewonnen wird, als wenn der rohe Sand sofort zur Amalgamation gebracht wird; doch ist hierzu der Aufwand an Quecksilber viel zu bedeutend, als daß auf diese Weise verfahren werden könnte. Noch viel erheblicher ist die Ausbeute, wenn man den Sand einer Schmelzung unterwirft und einen güldischen Stein (Lech) oder güldisches Werkblei durch die nöthigen Zuschläge, daraus schmilzt; doch ist bei der Schwerschmelzbarkeit des Quarzsands in der Regel der Goldsand viel zu arm, um den Aufwand an Brennmaterial zu decken. Man wendet daher nur in den Fällen eine Verschmelzung an, wenn das Gold nicht allein gediegen, sondern mehr vererzt oder in bleiischen und kupferhaltigen Erzen vorkommt, indem sich aus diesen durch bloße Amalgamation das Gold nicht ausziehen läßt. Hierbei verfährt man so, daß man entweder die Erze einfach für sich verschmilzt, und den erhaltenen

Stein pocht und sofort der Amalgamation unterwirft, oder daß man den erhaltenen Stein im Ofen noch einmal mit bleiischen Zuschlägen durchschmilzt (durchsticht), wobei man ein güldisches Werkblei erhält. Sind die Erze reicher, so wendet man die sog. Eintränkarbeit an, d. h. man verbleit sie sogleich durch Niederschmelzen mit bleiischen Zuschlägen. Letzteres Verfahren wendet man auch in neuerer Zeit fast ausschließlich zum Ausbringen des Goldes aus dem sog. Gekrätz (Feile-Abfälle und Kehricht aus den Werkstätten der Gold- und Silberarbeiter) an.

Das nach dem einen oder dem andern Wege gewonnene Gold ist niemals rein, sondern enthält stets noch Silber und in den meisten Fällen auch noch Kupfer, selbst Blei, Zinn und Wismuth. Außer vom Silber oder einer Spur von Platin oder von Palladium, wird es von den übrigen Metallen ganz so, wie es bei dem Silber beschrieben wurde, durch Zusammenschmelzen mit Blei und Abtreiben befreit. Vom Silber als auch von anderen edlen Metallen scheidet man es gegenwärtig ganz allgemein durch die Affinirung mittelst Schwefelsäure. Um durch diese Scheidung das Gold vollkommen rein zu erhalten, ist es nöthig, daß die Legirung nicht über 20 % Gold und nicht über 10 % Kupfer enthalte; bei einem größeren Gehalt dieser Metalle schmilzt man daher die Legirung zuvor noch mit der nöthigen Menge Feinsilber zusammen und granulirt das geschmolzene Metall durch langsames Gießen in Wasser. Hierauf löst man die so vorbereitete Legirung in einem gußeisernen oder besser in einem zur Ableitung der schwefligen Säure mit einem Helm versehenen Platinkessel in concentrirter kochender Schwefelsäure auf. Nach vollendeter Auflösung zapft man die noch heiße Lösung in große Bleipfannen ab, wäscht den Rückstand im Platinkessel mit kochendem Wasser aus und digerirt ihn hierauf nochmals mit heißer concentrirter Schwefelsäure, welche aus dem Gold stets noch kleine Mengen Silber auszieht. Enthielt das Silber nur wenig Gold, oder war die Legirung platinhaltig, so ist das rückständige Gold selbst nach dieser zweiten Behandlung mit Schwefelsäure noch silberhaltig. Um unter solchen Umständen dem Gold das Silber vollständig zu entziehen, muß man das Gold in dem eisernen Kessel einige Zeit mit saurem schwefelsaurem Natron förmlich schmelzen, alsdann läßt man es erkalten und löst die silberhaltige Glaubersalzmasse in Wasser auf, wäscht das rückständige braune pulverförmige Gold mit Wasser aus, trocknet es und schmilzt es in Graphittiegeln, mit einem Zusatz von Salpeter, ein. — Das Silber wird aus der schwefelsauren Lösung durch Kupferbleche metallisch niedergeschlagen, ausgewaschen, zusammengepreßt und ebenfalls in Tiegeln mit Salpeter eingeschmolzen. Aus der rückständigen Lauge wird durch Abdampfen sehr reiner Kupfervitriol gewonnen. — Da fast alles Silber goldhaltig ist und selbst noch $^1/_{20}$ Prozent Gold nach dieser Methode mit Vortheil aus dem Silber gewonnen werden kann, so hat man in neuerer Zeit vielfach aus alten Münzen mit namhaftem Vortheil das bis dahin werthlos darin circulirende Gold daraus abgeschieden. — Früher trennte man Silber und Gold durch verdünnte Salpetersäure (Scheide-

wasser), ein Verfahren, welches jetzt nur noch bei dem sog. Goldprobiren in Anwendung kommt. Behufs dieses Zwecks treibt man die Probe, um alles Kupfer zu entfernen, mit etwas Blei auf der Kapelle ab und setzt so viel Feinsilber zu, daß die Probe höchstens ¼ Gold enthält (Quartscheidung) und löst sie nun in Salpetersäure auf, wobei das Gold rein zurückbleibt (vergl. S. 293). Hat man eine sehr goldreiche Legirung zu scheiden, so löst man sie in Königswasser auf, wobei das Silber als Chlorsilber zurückbleibt, während das Gold sich löst, welches man dann durch Eisenvitriol fällt. Chemisch rein erhält man das Gold am besten dadurch, daß man Feingold in Königswasser auflöst und aus dem Goldchlorid das Gold mittelst Eisenvitriollösung metallisch niederschlägt und das Gold mit Salzsäure auskocht. Das schwefelsaure Eisenoxydul verwandelt sich hierbei theils in schwefelsaures Eisenoxyd, theils in Eisenchlorid. Das Feingold ist sehr weich und nutzt sich beim Gebrauche rasch ab; es wird deßhalb zum Verarbeiten ähnlich dem Feinsilber, zu den meisten Zwecken mit Silber oder Kupfer legirt, angewendet. Aus dem Feingold fertigt man das Blattgold, welches unter breiten Hämmern ausgeplattet wird und zwar zunächst zwischen Pergamentblättern (Pergamentform), dann zwischen Velinpapier und zuletzt zwischen sehr dünnen Häutchen (Hautform) der sog. Goldschlägerhaut (welche aus der innern Haut des Blinddarms der Rinder bereitet wird). Das F r a n z g o l d ist heller und enthält etwas Silber.

Legirungen: Das Gold läßt sich mit den meisten Metallen leicht zusammenschmelzen. Zink macht es sehr spröde, selbst Zinkdämpfe greifen es stark an, indem sie sich damit verbinden. Ebenso sind seine Legirungen mit Zinn, Blei und Wismuth spröde. Eine Legirung von Gold mit $^1/_{12}$ Blei ist so spröde, daß sie sich pulvern läßt, selbst $^1/_{2000}$ Blei oder Wismuth zum Gold gesetzt, machen es unverarbeitbar; man hat deßhalb die größte Vorsicht beim Legiren anzuwenden und namentlich darauf zu sehen, daß das Silber, welches zum Legiren angewandt wird, keine Spur Blei mehr enthält. Am wichtigsten sind seine Legirungen mit Silber und Kupfer; die erstere ist heller und nüancirt ins grüne, sie heißt die weiße, letztere dagegen spielt mehr ins rothe, und heißt die rothe Legirung. Von allen diesen Legirungen ist die aus Gold mit $^1/_7$ Kupfer am härtesten. Wie man beim Silber das Wort l ö t h i g benutzt, um den Gehalt einer Silberlegirung an Feinsilber zu bezeichnen, benützt man beim Gold das Wort k a r ä t i g. Man hat nämlich das halbe Pfund (die Mark) in 24 K a r a t und den K a r a t in 12 G r ä n getheilt, so daß die Mark 288 Grän hat. Um nun den Gehalt einer Goldlegirung an Feingold zu bezeichnen, drückt man nur den Feingehalt einer Mark dieser Legirung an Gold aus und sagt mithin 14 karätiges rothes Gold und 18 karätiges weißes Gold, wenn die Legirung im ersteren Fall aus 14 Th. Gold und 10 Th. Kupfer und im letzteren Fall aus 18 Th. Gold und 6 Th. Silber besteht. Auch den Feingehalt der Goldlegirungen kann man ähnlich, wie es beim Silber angegeben wurde, annähernd auf dem Probirstein bestimmen. Man behandelt den

Strich dann noch mit verdünnter Salpetersäure, um sich zu überzeugen, ob die Legirung überhaupt ächt ist und wie viel Gold auf dem Stein übrig bleibt.

Färben des Goldes. Um Goldwaaren, welche aus kupferlegirtem Gold gefertigt sind, das Ansehen und die schöne Farbe des Feingoldes zu geben, werden solche Waaren sehr häufig gefärbt, d. h. sie werden geglüht und in eine Beize gebracht, die, ähnlich wie beim Beizen oder Ansieden des Silbers, das Kupfer aus der Oberfläche auflösen und reines Gold bloslegen. Zu diesem Zweck taucht man die geglühte Waare einige Minuten in verdünnte Salpetersäure (Stärkewasser genannt) und kocht sie hierauf entweder in einer concentrirten Lösung von 2 Th. Salpeter, 1 Th. Kochsalz und 1 Th. Alaun, oder von 8 Th. Salpeter, 7 Th. Kochsalz und 5 Th. Alaun. Es wird hierbei durch das freie Chlor, welches sich in der Farbe bildet, zwar selbst Gold mit aufgelöst, dasselbe aber zum Theil durch das Kupfer wieder metallisch auf den Gegenstand niedergeschlagen, so daß hierdurch die Schicht von Feingold auf der Oberfläche wesentlich verstärkt wird.

Das Gold löthet man mit Goldschlagloth, welches für feinere Legirungen, die noch in die Farbe kommen, aus 16 Th. Feingold, 9 Th. Silber und 8 Th. Kupfer und für geringhaltigere aus 10 Th. 14 karätigen Goldes, 5 Th. Silber und 1 Th. Zink besteht. Alte Gegenstände werden oft mit Zinn und Schnellloth gelöthet, wodurch die aus altem Gold und Silber zusammengeschmolzenen Planchen blei- und zinnhaltig werden, was die Verarbeitung solchen Goldes schwierig macht.

Vergoldung. Die schöne Farbe, so wie die gänzliche Unveränderlichkeit des Feingoldes an der Luft und die große Dehnbarkeit desselben, macht das Gold vor allen anderen edlen Metallen geeignet, anderen oxydirbaren Metallen, als Stahl, Kupfer, Messing, Bronze, Neusilber und selbst dem Silber, als schützender Ueberzug zu dienen. Es wird daher eine viel größere Menge des Goldes zum Vergolden verbraucht, als zu Goldwaaren selbst. Die Vergoldungen werden im Allgemeinen wie die Versilberungen bewirkt und sind sehr verschiedener Art. Die dauerhafteste Art der Vergoldung ist auch hier die Plattirung mit Gold: sie wird auf Silber und Kupfer gerade so, wie es beim Silber beschrieben wurde, ausgeführt; man macht sie meistens viel leichter als die Silberplattirung und wendet sie besonders häufig bei Draht an, der nach der Plattirung noch feiner ausgezogen wird. Die Feuervergoldung wird, wie die Feuerversilberung, mit Goldamalgam ausgeführt. Um sie von einem schönen Matt zu erhalten, trägt man auf die Vergoldung dieselben Salze, welche zum Färben des Goldes dienen, auf, glüht und löscht die Salzkruste in Wasser ab und reinigt mit verdünnter Salpetersäure. Um der Vergoldung einen röthlichen Stich zu geben, überzieht man sie mit Glühwachs, einem Gemenge von Wachs, Grünspan, Alaun und Eisenoxyd,

brennt dieses über Kohlenfeuer darauf ein, löscht es in Wasser ab und bürstet es mit saurem Wasser sorgfältig ab.

Nasse Vergoldung führt man auf den verschiedensten metallenen Gegenständen durch Ansieden in einer Goldlösung aus. Man löst 1 Th. Gold in Königswasser, verdampft die überschüssige Säure, löst das Goldchlorid in wenig Wasser und setzt 30 Th. zweifach-kohlensaures Kali hinzu. Diese Lösung setzt man dann nach und nach zu einer kochenden Lösung von 30 Th. zweifach-kohlensaurem Kali in 200 Th. reinem Wasser und läßt einige Stunden lang kochen, bis die gelbe Farbe der Flüssigkeit grün geworden ist. In dieses Bad taucht man die wohlgereinigten metallenen Gegenstände so lange, bis ihre anfängliche schwarze Farbe in eine schöne gelbe übergegangen ist. Diese Vergoldung kann man durch Metallcontact verstärken, man berührt zu diesem Zweck die zu vergoldenden Gegenstände unter der Flüssigkeit mit Stäben von noch unedleren Metallen, also z. B. Silbergegenstände mit Kupfer, kupferne mit Zink, eiserne mit Blei u. s. w. Ist das Bad an Gold erschöpft, so kann man durch Zufügen von Goldchlorid dasselbe ersetzen. Eine andere Vergoldungsflüssigkeit besteht aus 1 Th. Goldchlorid, 80 Th. zweibasisch-phosphorsaurem Natron und 1000 Th. Wasser. Auf Stahl wendet man häufig eine Lösung von Goldchlorid in Aether an und erhitzt nachträglich die entstandene Vergoldung schwach. Viele der seither in Gebrauch gewesenen Vergoldungen sind durch die so leicht, schön und zugleich beliebig stark und dauerhaft ausführbare galvanische Vergoldung verdrängt worden. Man benutzt auch hierzu am besten Cyanverbindungen des Goldes, die man in Cyankalium oder Cyaneisenkalium auflöst und einfach so bereitet, daß man Goldchlorid oder Goldoxydammoniak in Cyankaliumlösung auflöst. Bei Anwendung von Cyaneisenkalium löst man 2 Th. desselben in 12 Th. kochendem Wasser, setzt $1\frac{1}{2}$ Th. kohlensaures Natron und nach dessen Lösung 1 Th. Goldchlorid zu, kocht einige Zeit und filtrirt dann den entstandenen Niederschlag von Eisenoxydhydrat ab. Um die Flüssigkeiten von gleicher Stärke zu erhalten und nicht durch andere Metalle zu verunreinigen, wendet man als Anoden (— Pol) dünne Goldbleche, welche an dünnen Golddraht oder vergoldeten Silberdraht befestigt sind, an, und bringt sie den zu vergoldenden Flächen nahe gegenüber. Soll die Vergoldung auf polirten Gegenständen polirt erscheinen, so muß man sie oft aus dem Goldbade nehmen und mit Feuerschwamm, etwas Schlämmkreide und feingepulverten Weinstein sorgfältig abreiben und dann wieder dem galvanischen Strom im Goldbade aussetzen.

Gold- und Sauerstoff. Es sind zwei Oxydationsstufen des Goldes bekannt, das Oxydul und das Oxyd. Das **Goldoxydul** $AuO =$ 204,4 oder 2555 wird durch Zersetzung des einfach Chlorgoldes mittelst verdünnter Kalilauge als ein dunkelviolettes Pulver erhalten. Auch fällen alkalische Salze verschiedener organischer Säuren aus dem Goldchlorid, Goldoxydul.

Bei 250° zerlegt es sich schon in Sauerstoff und in metallisches Gold. Mit Ammoniak geht es eine violette explodirende Verbindung ein. Das **Goldoxyd** $Au\,O_3 = 220{,}4$ oder 2755 ist im wasserfreien Zustand ein dunkelbraunes Pulver, als Hydrat ist es röthlich gelb; es ist eine weniger feste Verbindung als das Goldoxydul und wird schon durch geringes Erwärmen und selbst durch das Licht zersetzt. Es löst sich in Salzsäure, concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure leicht auf, beim Verdünnen mit Wasser fällt es aber wieder aus den beiden letzten Lösungen unverändert aus. Auch ist es in kaustischen Alkalien löslich, weßhalb man es wohl auch **Goldsäure** genannt hat. Es entsteht beim Digeriren einer Goldchloridlösung mit kaustischer Magnesia als ein in Säuren unlöslicher Niederschlag, der durch Behandeln mit Salpetersäure von der überschüssigen Magnesia leicht befreit werden kann. Fällt man eine Goldchloridlösung mit einem Ueberschuß von Ammoniak und digerirt den gelbbraunen Niederschlag einige Zeit mit der Flüssigkeit, so erhält man eine Verbindung von **Goldoxyd-Ammoniak (Knallgold)** $2\,NH_3 \cdot Au\,O_3$, die sich schon durch Druck, geringes Reiben oder Erwärmen bis zu 120°, mit heftiger Detonation zersetzt; Schwefelsäure zerlegt es nur ganz allmälig.

Gold und Schwefel. Das Gold läßt sich nicht direct mit dem Schwefel vereinigen, wohl aber indirect dadurch, daß man Schwefelwasserstoffgas in eine Goldchloridlösung leitet. In der Kälte entsteht hierbei das dem Oxyd entsprechende Sulfid ($Au\,S_3$), während in der Siedhitze durch Schwefelwasserstoff, das Sulfür ($Au\,S$,) als ein dem Sulfid sehr ähnliches braunschwarzes Pulver gefällt wird. In der Hitze zerfallen beide in Schwefel und Gold.

Haloidsalze.

Chlorgold. Das Gold bildet mit dem Chlor ein Chlorür und ein Chlorid. Das **Goldchlorür** $Au\,Cl = 232$ oder 2899 erhält man aus dem Chlorid durch Erhitzen bis auf 200°, wobei Chlor entweicht, als ein pulverförmiges gelblich weißes Salz, das mit Wasser behandelt in Chlorid und metallisches Gold zerfällt. Das **Goldchlorid** $Au\,Cl_3 = 303$ oder 3786, bildet sich beim Auflösen von Gold in Königswasser; beim Abdampfen der Lösung krystallisirt es mit 6 Aeq. Wasser in langen gelben Nadeln. Es löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether und zerfließt an der Luft. Es schmilzt in der Hitze und zerlegt sich bei fortdauernder Einwirkung in Chlor und Gold. Mit Kochsalz verbindet es sich zu einem luftbeständigen Doppelsalz. Die Lösung von Goldchlorid färbt die Haut, so wie die meisten organischen Stoffe purpurroth, welches auf einer Bildung von Goldoxyd zu beruhen scheint.

Sauerstoffsalze.

Außer den Haloidsalzen sind nur einige Doppelsauerstoffsalze des Goldoxyduls bekannt, die wichtigsten hiervon sind:

Unterschwefligsaures Natron-Goldoxydul $3\,NaO\,.\,S_2O_2 + AuO\,.\,S_2O_2 + 4\,HO$. Es krystallisirt in farblosen nadelförmigen Krystallen, ist leicht löslich in Wasser und besitzt einen süßlichen Geschmack; in Alkohol ist es fast ganz unlöslich; seine wässerige Lösung wird schon bei 60° zersetzt; auch Salpetersäure zersetzt es schon in der Kälte, während verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure, Weinsteinsäure, Essigsäure, Eisenvitriol und Zinnchlorür nicht auf dasselbe einwirken. Man stellt es so dar, daß man die verdünnte Lösung von 1 Th. Goldchlorid allmälig zu einer Lösung von 6 Th. unterschwefligsaurem Natron in 8 Th. Wasser setzt, diese Mischung mit Alkohol fällt und den Niederschlag wieder in Wasser löst. Die Bildung beruht auf der durch nachfolgendes Schema ausgedrückten Umsetzung: $AuCl_3 + 8\,NaO\,.\,S_2O_2 = 3\,NaO\,.\,S_2O_2 + AuO\,.\,S_2O_2 + 3\,NaCl + 2\,NaO\,.\,S_4O_5$. Dieses Salz ist in der Fizeau'schen Goldlösung enthalten, welche Lösung man jetzt allgemein zum Vergolden der Daguerreotypen anwendet. Da diese Lösung aber bald untauglich wird und dann leicht Flecken auf den Bildern erzeugt, so wendet man jetzt das ganz reine krystallisirte Salz, in 600 bis 800 Th. Wasser gelöst, dazu an.

Zinnsaures Goldoxydul (Goldpurpur) $(AuO\,.\,3\,SnO_2 + 4\,HO)$? Unter diesem Namen versteht man einen seit Alters her bekannten gold-, zinn- und sauerstoffhaltigen Körper, welcher von wechselnder Zusammensetzung befunden wurde, am wahrscheinlichsten aber im reinen Zustand nach obiger Formel zusammengesetzt ist. Er ist ein purpurfarbenes lockeres Pulver, das unlöslich in Säuren, aber in Ammoniak mit rother Farbe löslich ist. Beim Erhitzen verliert er Wasser und Sauerstoff und hinterläßt ein Gemenge von Zinnoxyd und Gold. Er löst sich in Glasflüssen mit gelber Farbe auf; wird das Glas aber wieder angewärmt, so färbt es sich tief purpurroth, was darauf hinzudeuten scheint, daß ein Theil des Goldoxyduls ausgeschieden wird. Man stellt ihn auf sehr verschiedenen Wegen dar; am einfachsten und von schöner Farbe erhält man ihn durch Fällen einer verdünnten Goldchloridlösung mit einer Lösung von Zinnchlorürchlorid und Auswaschen des Niederschlags. Auch bildet er sich von ähnlicher Zusammensetzung beim Auflösen einer Legirung von 1 Th. Gold, $^1/_2$ Th. Zinn und 4 Th. Silber in Salpetersäure. —

Kennzeichen der Goldsalze. In den Auflösungen des Goldes fällt Oxalsäure und Eisenvitriol metallisches Gold als feines braunes Pulver, das aber beim Glühen gelb wird. Schwefelwasserstoff fällt sie schwarzbraun,

dieser Niederschlag löst sich in Schwefelalkalien leicht auf und wird beim Erhitzen goldgelb; Zinnchlorür schlägt sie purpurroth bis graubraun nieder. Beim Glühen werden sie alle zersetzt und hinterlassen metallisches Gold.

Das Gold ist, da es fast nur gediegen in der Natur vorkommt, schon seit den ältesten Zeiten bekannt; auch war man schon im Alterthum mit seiner Verarbeitung sehr vertraut. Die Eigenschaften des Knallgolds zogen schon im 15ten Jahrhundert die Aufmerksamkeit des Basilius Valentinus auf diese Verbindung. Den Goldpurpur entdeckte um die Mitte des 17ten Jahrhunderts Cassius in Hamburg. Die Oxyde des Goldes wurden aber erst von Berzelius rein dargestellt und untersucht. Das Salz der Fizeau'schen Vergoldungsflüssigkeit stellten Fordos und Gelis erst vor einigen Jahren rein dar.

Platin

Platina Pt = 98,6 oder 1232,5.

Das Platin ist auf der Erdoberfläche nicht sehr verbreitet und kommt, wie das Gold, nur gediegen vor, verunreinigt mit Eisen, Kupfer, Blei und mit einer Anzahl von Metallen, welche bis jetzt nur als stete Begleiter des Platins angetroffen wurden. Diese sind Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium und Ruthenium. Die vorzüglichsten Fundstätten des Platins sind am Ural und im südlichen Amerika, woselbst es sich in dem Seifengebirge jener Gegenden in der Form von kleinen unregelmäßigen Körnchen bis zu größeren Klumpen (das größte uralische Stück wiegt 23 Pfund), von Osmium, Iridium, gediegenem Palladium, platinhaltigem Iridium, gediegenem Gold, Körnern von Magnet-, Titan- und Chromeisenstein, so wie von Quarz, Zirkon, Spinell und selbst von Diamanten begleitet, findet. Im südlichen Amerika sind die reichsten Platinwäschen zwischen dem 2. bis 6. Breitengrad in dem Schuttlande serpentinartiger Gebirgsmassen, bedeckt von Basaltgeröllen und Ackerkrume. In neuerer Zeit hat man in Frankreich in einem ockerigen Eisenstein Platin gefunden; ebenso in Verbindung mit Palladium eine geringe Menge am Harz. Auch hat man in mehreren Silbersorten einen geringen Platingehalt in letzter Zeit nachgewiesen.

Das Platin hat eine hell eisengraue Farbe, lebhaften Metallglanz, doch ist es nicht so politurfähig als das Silber; sein spec. Gew. ist im unreinen (rohen) Zustand 17 bis 18, in reinem dagegen 21,3 bis 21,5. Es ist härter als Kupfer und beinahe so dehnbar als Gold und Silber. In den gewöhnlichen Schmelzfeuern ist es ganz unschmelzbar; nur kleine Partien lassen sich vor dem Knallgasgebläse vollständig schmelzen, in der Weißglühhitze erweicht es und läßt sich ähnlich dem Stabeisen schweißen. In der Luft erhält sich das

Platin bei allen Temperaturen unverändert. Von Säuren wirkt nur Königswasser langsam darauf ein und löst es zu Platinchlorid mit dunkelweingelber Farbe auf. Es hat die Eigenschaft, auf seiner reinen metallischen Oberfläche einzelne Gase, namentlich Sauerstoffgas, aus der Atmosphäre in einem hohen Grade zu verdichten; hierauf gründen sich die oxydirenden Wirkungen, welche poröses Platin, Platinschwamm, oder fein vertheiltes Platin, Platinschwarz (Platinmohr), auf viele andere Körper, bei dem Contact mit denselben, ausübt. Hierhin gehört die Entzündung des Wasserstoffs durch Platinschwamm (vergl. S. 60) und die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure durch Platinschwarz. Wegen der Unveränderlichkeit des Platins im Feuer und Unlöslichkeit in den meisten Säuren wird es hauptsächlich zu chemischen Geräthschaften verarbeitet und ungeachtet seines hohen Preises bereits vielfach für technische Zwecke benutzt (so z. B. zu Kesseln für die Affinirung des Silber und Goldes, zu Concentrations-Retorten für Schwefelsäure u. s. w.). Kaustische Alkalien, Salpeter und namentlich Lithionverbindungen greifen die Platingeräthschaften beim Schmelzen stark an; auch nimmt das Platin zwischen Kohlen geglüht leicht Kiesel aus der Kieselerde der Asche auf und wird dadurch brüchig, weßhalb man die Platingefäße beim Glühen in Kohlenfeuer, stets in Thontiegel einsetzen muß.

Metallurgie des Platins. Um aus dem, durch Verwaschen des Platinsandes erhaltenen, rohen Platinerz reines Platin darzustellen, trennt man zunächst den größten Theil der Eisenerze mittelst eines Magnets und entzieht ihm, falls es sehr goldhaltig ist, durch Amalgamation das Gold; bei einem gegeringeren Goldgehalt behandelt man es mit kaltem verdünntem Königswasser, welches alles Gold, Kupfer und Eisen auszieht. Hierauf behandelt man es in Porzellanschaalen oder besser in Porzellan- oder Glasretorten so lange mit kochendem conc. Königswasser, als dasselbe noch aus dem Rückstand (Osmium-Iridium und Iridium) etwas auszieht. Gießt die dunkelbraune Lösung ab, dampft sie zur Verjagung des großen Säureüberschusses theilweise ein, neutralisirt sie vollständig mit Soda und fällt das Palladium mittelst Cyanquecksilber als Palladiumcyanür, filtrirt die Lösung von dem grünlich weißen Niederschlag, säuert sie wieder mit etwas Salpetersäure, um die Mitfällung von Iridium zu verhüten, an, und fällt das Platin jetzt mit einer Lösung von Salmiak oder einem Gemische von Salmiak und Chlorkalium als gelben Platinsalmiak oder einem Gemenge dieses Salzes mit Chlorplatinkalium. Den Niederschlag wäscht man, zur Entfernung von etwas Iridium, ein wenig mit kaltem Wasser und trocknet ihn an der Luft. Hierauf füllt man den trockenen Niederschlag locker in einen Porzellantiegel und glüht ihn in schwacher Rothglühhitze gut durch. War zur Fällung nur Salmiak angewandt, so ist der graue lockere Rückstand reines metallisches Platin (Platinschwamm); hatte man aber Chlorkalium mit hinzugefügt, so enthält der Rückstand noch Chlorkalium. Dieses verhindert nämlich, daß das Platin an den Wänden des Tiegels durch stärkere Erhitzung

zusammensintert und klumpig wird, worauf bei der folgenden Verarbeitung viel ankommt. Das Chlorkalium wäscht man mit kochendem Wasser vollständig aus, reibt dann den Platinschwamm in hölzernen Schaalen mit hölzernen Läufer zu einem lockeren Pulver, füllt dieses in einen starken glattausgedrehten gußeisernen Cylinder und preßt es darin durch einen harten Stahlstempel, mittelst einer hydraulischen- oder Schraubenpresse oder eines Prägwerks, möglichst fest zusammen. Hierdurch erhält man einen schon fest zusammenhängenden Platincylinder, den man jetzt vor Staub geschützt in einem Essenfeuer einige Zeit der Weißglühhitze aussetzt. Hierauf bringt man das noch poröse Platin weißglühend auf den Amboß und schmiedet es unter einem schweren Hammer rasch aus; hierdurch erlangt es solche Dichtigkeit, daß es sich jetzt zwischen den Walzen zu Blech oder auf dem Drahtzug zu dem feinsten Draht formen läßt. —

In neuerer Zeit hat man das Auflösen des Platinerzes dadurch sehr erleichtert, daß man nach Entfernung des Goldes dasselbe mit 3 Th. Zink zusammen schmilzt, die Legirung pulvert und daraus das Zink mit verdünnter heißer Schwefelsäure auflöst, dann den Rückstand mit Salpetersäure behandelt, wodurch noch Eisen, Kupfer, Blei und Palladium ausgezogen werden. Das fein vertheilte braune Platin löst sich nun in Königswasser leicht auf.

Legirungen. Das Platin verbindet sich mit den meisten Metallen und giebt mit vielen leicht schmelzbare Legirungen, weßhalb man nie metallische Substanzen in Platingefäßen glühen darf. Mit Quecksilber amalgamirt es sich nur in fein vertheiltem Zustand und auch dann nur schwierig. Zum Löthen des Platins wendet man in der Regel nur Feingold an. Mit gleichen Theilen Kupfer läßt es sich zusammenschmelzen und bildet eine goldähnliche geschmeidige Legirung. Kupfer mit $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{20}$ Th. Platin ist blaßrosenroth, sehr politurfähig und nicht leicht oxydirend. Eine Legirung von 16 Th. Kupfer, 7 Th. Platin und 1 Th. Zink gleicht in der Farbe dem 16karätigen Gold und wird fast gar nicht von Salpetersäure angegriffen. Mit Silber schmilzt es ebenfalls leicht zu dehnbaren Legirungen, aus denen man es nicht mittelst Salpetersäure abscheiden kann, indem sich ein Theil des Platins in der Salpetersäure auflöst; vollständig gelingt aber die Scheidung durch heiße conc. Schwefelsäure. Mit Gold giebt es ebenfalls sehr dehnbare Legirungen.

Andere Metalle können gerade so wie mit Gold und Silber, durch Ansieden oder auf galvanischem Wege, mit metallischem Platin überzogen, verplatinirt werden. Man wendet hierzu entweder Platinsalmiaklösung oder Chlorplatinnatrium an, welches man zu diesem Zweck einfach durch Vermischen von gleichen Theilen Platinchlorid und Kochsalz erhält. Die Platinüberzüge, die man auf diesem Wege auf anderen Metallen erhält, sind aber nicht hinreichend dicht, um die unterliegenden Metalle vor Oxydation oder gar vor dem Angriff von Säuren zu schützen; dies erreicht man allein durch eine Platin-Plattirung, welche sich, ganz ähnlich wie die Silberplattirung, auf Kupfer oder

Silber ausführen läßt. Nur muß man, wenn Kupfer angewendet wird, dieses vorher auf nassem Weg versilbern oder verplattiniren. Geräthschaften aus solchem platinplattirten Kupfer könnten für viele chemische Zwecke gerade so wie solche von reinem Platin verwandt werden und würden selbst viel dauerhafter als diese sein, indem die dünnen Platingefäße meistens nach und nach Risse durch Verbiegen oder Durchscheuern, Durchstoßen oder durch sonstige mechanische Abnutzung bekommen.

Auch stellt man auf Steingut und Fayence Platinüberzüge (Platinlüster) dadurch dar, daß man auf ihre bleihaltige Glasur ein Gemenge von Platinchlorid und Leinöl aufträgt und einbrennt. Auf Porzellan und Glas ist auf diesem Weg keine Verplattinirung zu erreichen; für diese wendet man eine Mischung von 4 Th. trockenem Platinchlorid, 4 Th. Alkohol und 4 Th. Lavendelöl an. Dieselbe wird nach dem Trocknen eingebrannt, kommt aber matt aus dem Feuer. —

Platin und Sauerstoff bilden zwei Verbindungen mit eiander, ein Oxydul und ein Oxyd. **Platinoxydul** $Pt\,O = 106{,}6$ oder 1332,5 Dasselbe ist im wasserhaltigen Zustand ein braunschwarzes Pulver, das in der Wärme sein Wasser verliert, grau wird und bei stärkerem Erhitzen sich in Sauerstoff und Platin zersetzt. Sein Hydrat löst sich in Säuren auf und wird aus diesen Lösungen durch Salmiak nicht gefällt. Auch in kaustischen Alkalien ist es mit dunkelbrauner Farbe löslich. Man erhält es durch Zersetzung des Platinchlorürs mit Kalilauge und Auswaschen des Niederschlags. — **Platinoxyd** $Pt\,O_2 = 114{,}6$ oder 1432,5. Dieses ist als Hydrat ein braunes, in wasserfreiem Zustand ein schwarzes Pulver, das sich bei stärkerer Erhitzung mit Heftigkeit in Platin und Sauerstoff zerlegt. Es löst sich in Säuren und kaustischen Alkalien und giebt damit tiefbraune Auflösungen. Mit Ammoniak verbindet es sich und liefert ähnlich dem Gold und Silber eine leicht explodirende Verbindung, das **Knallplatin**. Das Platinoxyd bildet sich schon beim Schmelzen von Platin mit Aetzkali oder Salpeter. Rein erhält man es aus dem schwefelsauren Platinoxyd, welches man zunächst durch Fällen mit salpetersaurem Baryt, in salpetersaures Platinoxyd umwandelt und dieses mit kohlensaurem Kalk digerirt. Aus dem gebildeten Niederschlag von Platinoxydhydrat entfernt man den überschüssigen kohlensauren Kalk durch Essigsäure.

Platin und Schwefel. Das Platin geht mit dem Schwefel zwei den Oxyden des Platins entsprechende Verbindungen ein. Das **Platinsulfür** $Pt\,S$ ist ein blaugrauer metallglänzender fester Körper, der beim gelinden Erhitzen seiner Elemente entsteht, bei höherer Temperatur sich aber wieder in seine Bestandtheile zersetzt. Das **Platinsulfid** $Pt\,S_2$ erhält man durch Erhitzen von Platinsalmiak mit Schwefelblume, oder durch Fällen einer Platinchloridlösung mit Schwefelwasserstoffgas. Im ersteren Fall ist es dunkelgrau metallglänzend, in letzterem ein schwarzer Niederschlag.

Haloidsalze.

Chlorplatin (Platinchlorid) $PtCl_2$ = 169,6 oder 2120. Es ist das wichtigste Platinsalz, entsteht beim Auflösen von Platin in Königswasser und Abdunsten der sauren Lösung, aus welcher es mit 8 Aeq. Wasser als eine braungelbe krystallinische Masse erhalten wird, die an der Luft zerfließt und sich leicht in Alkohol und Aether auflöst. Die Lösung reagirt neutral und hat einen widrigen scharf salzigen Geschmack. In der Glühhitze wird es, wie alle Platinsalze, vollständig zersetzt; bis zu 200° erhitzt, verliert es Chlor und verwandelt sich nach und nach vollständig in Platinchlorür $PtCl$, ein grünlich graues, in Wasser, verdünnter Schwefel- und Salpetersäure fast unlösliches Pulver. In kochender Salzsäure löst es sich mit rother Farbe, Königswasser verwandelt es in Chlorid.

Das Platinchlorid geht mit Chlorammonium und Chlorkalium die bei der Darstellung des Platins schon erwähnten schwerlöslichen Doppelsalze von Chlorplatinammonium (Platinsalmiak) $NH_4Cl . PtCl_2$ und Chlorplatinkalium $KCl . PtCl_2$ ein; letzteres ist in Weingeist und Aether ganz unlöslich, während das entsprechende Natronsalz darin auflöslich ist, so daß man mittelst dieser Eigenschaft das Kali bei Analysen in der Form von Chlorplatinkalium vom Natron trennt (v. S. 167).

Wird die heiße salzsaure Lösung des Platinchlorürs allmälig mit Ammoniak gesättigt, so erhält man beim Erkalten grünliche Krystalle von Platinchlorürammoniak ($PtCl . NH_3$); löst man diese in einer Lösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Ammoniak, so krystallisiren sie, ohne Aenderung der Zusammensetzung, als eine isomere Modification mit gelber Farbe wieder aus. Digerirt man diese Verbindung längere Zeit mit Ammoniak, so scheiden sich nun aus der Lösung weiße prismatische Krystalle ab, welche aus $PtCl . 2NH_3 + HO$ bestehen, so daß die Verbindung hierbei die Elemente von 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Wasser aufgenommen hat. Das Chlor kann darin durch Salpetersäure oder Schwefelsäure ersetzt werden; man braucht sie nämlich nur mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd zu zersetzen. Aus der schwefelsauren Verbindung läßt sich mittelst Barytwasser eine Verbindung abscheiden, die sich vollständig als eine Base verhält, welche man nach ihrem Entdecker die erste Reiset'sche Platinbase genannt hat, (deren nähere Betrachtung jedoch besser in das Gebiet der organischen Chemie gehört).

Kennzeichen der Platinsalze. Von Platinsalzen kommt hauptsächlich nur das Platinchlorid in Lösungen vor, dessen Eigenschaften aber schon ausführlicher mitgetheilt sind. Die löslichen Platinsalze sind braun und werden in der Hitze alle zersetzt und liefern metallisches Platin. Mit Salzsäure und Salmiak oder Chlorkalium eingedampft, geben sie alle die in Wasser schwerlöslichen, in Alkohol aber ganz unlöslichen gelben Doppelsalze von Chlorplatinammonium und Chlorplatinkalium, von denen ersteres sich schon bei geringer

Hitze in Salmiak und Platinschwamm zersetzt. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Schwefelplatin, welches in einem großen Ueberschuß von Schwefelwasserstoffammoniak auflöslich ist. Eisenvitriol fällt sie nicht, Zinnchlorür färbt ihre Lösung tief dunkelbraun.

Das Platin wurde erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts von Wood nach Europa gebracht. In Amerika und Spanien war dasselbe aber schon viel länger unter den spanischen Namen Platiña, Plata (geringhaltiges Silber) bekannt, da man es nicht zu bearbeiten verstand; so war es bis zu seinen näheren Untersuchungen, von denen wir die wichtigsten Berzelius verdanken, werthlos.

Platinmetalle.

Iridium

Iridium Ir = 98,7 oder 1234.

Es findet sich nur gediegen; das mit dem Platinerz vorkommende reine Iridium bildet silberweiße Körner, außerdem ist es ein steter Bestandtheil des rohen Platins und einer ebenfalls im Platinsand vorkommenden Verbindung von Iridium, Osmium und etwas Ruthenium.

Der beim Auflösen des Platinerzes im Königswasser bleibende Rückstand besteht zum größten Theil aus Doppelverbindung von Osmium-Iridium. Diesen schmilzt man in einem Platintiegel so lange mit einem Gemenge von Kalihydrat und chlorsaurem Kali, bis die Masse aufhört zu schäumen. Nach dem Erkalten zieht man den Inhalt des Tiegels mit Wasser aus, welches osmiumsaures und ruthensaures Kali mit tief gelber Farbe auflöst, während ein blauschwarzer Rückstand von saurem iridiumsaurem Kali zurückbleibt. Diesen löst man in kalter Salzsäure, wodurch man eine tief blaue Lösung erhält, die man so lange erhitzt, bis sie rothbraun wird, dann setzt man Natron hinzu und kocht es, wodurch sich ein blaues Pulver, Iridiumoxydhydrat $IrO_2 + 2\,HO$, ausscheidet; dieses wäscht man aus, trocknet und reducirt es in einem Strom von Wasserstoffgas. — In diesem Zustand ist das Iridium ein graues metallisches Pulver, das sich nur im Knallgasgebläse schmelzen läßt. An der Luft erhitzt, oxydirt es sich. Es ist in allen Säuren unlöslich, nur wenn es legirt war, löst es sich theilweise auf. Das im Platinsand vorkommende reine Iridium ist der schwerste aller Körper, denn es hat ein spec. Gew. von 23,5 bis 23,9 und eine Härte von 6 bis 7.

Verbindungen des Iridiums. Mit dem Sauerstoff bildet es 4 Oxydationsstufen: 1) Iridiumoxydul IrO, schwarz, als Hydrat grau-

grün; 2) Iridiumsesquioxydul Ir_2O_3, dieses ist schwarz, als Hydrat hellgrün; 3) Iridiumoxyd IrO_2 ist schwarz, als Hydrat blau; 4) Iridiumsäure IrO_3 ist nur in Verbindung mit Alkalien bekannt. Durch Glühen werden die 3 andern Oxyde zu Metall reducirt. Mit Chlor geht es den 4 Oxydationsstufen analoge Verbindungen ein. Das merkwürdigste Salz ist der Iridiumsalmiak, ein röthlich schwarzes Doppelsalz von dem Platinsalmiak analoger Zusammensetzung. Eine ähnliche lösliche Doppelverbindung geht das Iridiumsesquichlorid auch mit dem Kaliumchlorid ein.

Das fein vertheilte Metall wendet man als schönstes Schwarz auf Porzellan an.

Das Iridium wurde 1803 von Tennant entdeckt und von Berzelius und Claus näher untersucht. Sein Name ist von ἰρις (Regenbogen) abgeleitet worden, indem mehrere seiner Salze lebhaftes Farbenspiel zeigen.

Palladium

Palladium Pd = 53,24 oder 665.

Es findet sich ebenfalls in Körnchen und Plättchen zwischen dem Platinsand, dem brasilianischen Goldstaub und in sehr geringer Menge als Selénpalladium am Harz.

Das Palladium hat in seinen äußeren Eigenschaften die größte Aehnlichkeit mit dem Platin: es ist etwas weißer und nur halb so schwer, sein spec. Gew. ist 11,5. Beim Erhitzen an der Luft läuft es blau an. In der Weißglühhitze ist es schweißbar und erst in der Knallgasflamme schmelzbar. Es löst sich in Salpetersäure zu salpetersaurem Palladiumoxydul auf; Königswasser verwandelt es in leicht lösliches Chlorür, Schwefelsäure und Salzsäure greifen es nicht an. In schmelzendem Kalihydrat wird es stark angegriffen und oxydirt. Vom Platin unterscheidet es sich leicht dadurch, daß ein Tropfen Jodtinctur darauf abgedampft, einen schwarzen Fleck erzeugt.

Man stellt es aus dem bei der Darstellung des Platins abgeschiedenen Cyanpalladium durch heftiges Glühen und Zusammenschweißen des erhaltenen Metallpulvers dar. Da es bei der Gewinnung des Platins jetzt in ziemlicher Menge als Nebenprodukt erhalten wird, so hat man angefangen, es zu Meßinstrumenten für den Seegebrauch zu benutzen, da es durch das Seewasser nicht wie Kupfer oder Silber anläuft. Auch benutzen es die Zahnärzte, da es viel leichter und härter als Platin ist. Eine Legirung von 6 Th. Palladium, 11 Th. Silber, 18 Th. Gold und 23 Th. Kupfer soll ein vorzügliches Zapfenlager für Chronometer abgeben.

Verbindungen des Palladiums. Mit dem Sauerstoff gibt es drei schwarze Oxydationsstufen: 1) Palladiumsuboxyd Pd_2O, 2) Pal-

ladiumoxydul PdO, 3) Palladiumoxyd PdO_2, von denen das Oxydul die wichtigste ist. Mit dem Chlor bildet es ein Chlorür und ein Chlorid, von denen das letztere nur in Auflösung bekannt ist, indem es beim Abdampfen in dunkelbraunes Chlorür und freies Chlor zerfällt. Das Palladiumjodür PdJ ist ein unlöslicher schwarzer Niederschlag, weßhalb diese Verbindung zur quantitativen Bestimmung des Jods dient.

Das Palladium wurde in demselben Jahr, wie das Iridium, von Wollaston entdeckt, und später von Berzelius noch genauer untersucht. Seinen Namen leitete man von dem fast gleichzeitig von Olbers entdeckten Planeten Pallas ab.

Rhodium

Rhodium Rh = 52,2 oder 653.

Das Rhodium kommt, außer im rohen Platinerz, zuweilen noch mit Gold legirt vor.

Man stellt es aus der Mutterlauge, welche bei der Gewinnung des Platins, nach Abscheidung des Palladiums durch Cyanquecksilber, und nach Fällung des Platins durch Salmiak, übrig bleibt, so dar, daß man mittelst Eisenbleche oder Zinkbleche aus dieser Lösung alle noch darin gelösten Metalle als ein schwarzes Pulver metallisch ausfällt. Diesen aus Platin, Rhodium, Iridium, Eisen, Blei, Kupfer und Quecksilber bestehenden Niederschlag zunächst mit Salpetersäure behandelt, wodurch die 4 letzten Metalle gelöst werden und hierauf mit Königswasser digerirt, welches aus dem Rückstand nur Platin und Rhodium aufnimmt, während Iridium zurück bleibt.

Die, die beiden Metalle enthaltende, saure Lösung versetzt man mit Kochsalz, dampft sie zur Trockene, und zieht sie hierauf mit Alkohol aus, welcher Natriumplatinchlorid auflöst, während das Natriumrhodiumchlorid zurück bleibt. Dieses löst man in Wasser auf und fällt das Rhodium durch Zink oder Eisen metallisch aus, oder man zerstört das Rhodiumdoppelsalz durch Glühen und wäscht das Chlornatrium aus dem Rückstand mit heißem Wasser aus.

Das Rhodium ist in diesem Zustand ein schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft sich zu Oxydul oxydirt. In stärkerer Hitze gibt es den Sauerstoff wieder ab, ohne jedoch zu schmelzen, selbst in der Knallgasflamme kann es nur zusammengesintert erhalten werden. Sein spec. Gew. ist 11,0. Es ist in keiner Säure auflöslich, selbst Königswasser löst es nur, wenn es mit Platin in Verbindung ist. Schmilzt man aber sein fein vertheiltes Pulver mit saurem schwefelsaurem Kali, so bildet es damit ein in Wasser lösliches Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Rhodiumoxydul.

Verbindungen des Rhodiums. Es sind 2 Oxydationsstufen des Rhodiums bekannt: ein Oxydul RhO und ein Oxyd Rh_2O_3, welche im wasserfreien Zustand schwarz, als Hydrate dunkelbraun sind. Das Rhodiumchlorid Rh_2Cl_3 ist in festem Zustand schwarzbraun, hygroskopisch und in verdünnten Lösungen roth.

Das Rhodium ist ebenfalls von Wollaston 1803 entdeckt und von Berzelius näher untersucht worden. Sein Name ist von der rothen Farbe seiner Auflösungen (ῥοδεος rosenroth) abgeleitet.

Ruthenium

Ruthenium Ru = 51,7 oder 647.

Es ist vorzugsweise in den Platinrückständen enthalten, und zwar in der Verbindung von Osmium-Iridium.

Es ist in seinen äußeren Eigenschaften dem Iridium am ähnlichsten, unterscheidet sich aber von diesem durch sein viel geringeres spec. Gew. von 8,5; es ist spröde, selbst im Knallgasgebläse vollkommen unschmelzbar, und nur sehr schwer löslich in Säuren. Es hat größere Verwandtschaft zum Sauerstoff, als die bisher betrachteten Platinmetalle. Man hat 4 Oxydationsstufen desselben unterschieden, von denen die höchste als eine an Kali gebundene Säure bekannt ist. Auch sind 3 Chlorstufen des Rutheniums bekannt, von denen das Chlorür schwarz und unlöslich, das Sesquichlorür dunkelgelb und zerfließlich ist; das Chlorid kennt man nur in seiner Doppelverbindung mit Chlorkalium.

Man gewinnt das Ruthenium am besten aus der bei der Darstellung des Rhodiums erhaltenen gelben Lösung von ruthensaurem und osmiumsaurem Kali, indem man diese mit Königswasser versetzt und destillirt, wodurch die Osmiumsäure überdestillirt. Aus der rückständigen Lösung fällt man das Ruthenium durch Eisen oder Zink metallisch als schwarzes Pulver aus.

Dieses Metall wurde erst 1844 von Claus in den russischen Platinerzen entdeckt, und von ihm nach dem Namen des Landes (Ruthenia Rußland) benannt.

6. Gruppe:

Vorzugsweise Säuren bildende Metalle.

Osmium

Osmium Os = 99,5 oder 1244.

Dieses Metall, welches ebenfalls zu den Platinmetallen gerechnet wird, indem es nur in Gesellschaft mit diesem vorkommt, reiht sich, seinem ganzen chemischen Verhalten nach, eng an diese jetzt zu betrachtende Gruppe an.

Das Osmium bildet ein schwarzes Pulver, das man bis jetzt nur im zusammengesinterten Zustand erhalten hat, in welchem es aber schon sehr hohen Metallglanz nach dem Poliren zeigt; es ist spröde, hat ein spec. Gew. von 10. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Osmiumsäure OsO_4, welche einen, die Augen und die Athmungswerkzeuge stark angreifenden, scharfen, unangenehmen, charakteristischen Geruch besitzt. Salpetersäure und Königswasser lösen es unter Bildung von Osmiumsäure auf. Beim Erhitzen in Chlorgas verbindet es sich damit und bildet 4 Verbindungsstufen mit dem Chlor. Mit Kali oder Salpeter geschmolzen, wird es in osmiumsaures Kali verwandelt.

Um es aus der, bei der Darstellung des Rutheniums erhaltenen, Lösung von unreiner Osmiumsäure rein abzuscheiden, digerirt man diese mit Salzsäure und Quecksilber, wodurch die Osmiumsäure zu metallischem Osmium reducirt wird, welches sich mit dem Quecksilber amalgamirt. Erhitzt man dieses nebst dem anhängenden Quecksilberchlorür in einem Strom von Wasserstoffgas, so bleibt das Osmium rein metallisch zurück.

Außer der Osmiumsäure sind noch 4 andere Oxydationsstufen des Osmiums bekannt: 1) das Osmiumoxydul = OsO ist schwarz und hat ein dunkelgrünes Hydrat; 2) das Osmiumsesquioxydul = Os_2O_3 ist nur in Verbindung mit Ammoniak bekannt; 3) das Osmiumoxyd = OsO_2 ist schwarz und 4) die osmige Säure OsO_3 ist nur in Verbindung mit Kali bekannt, mit welchem sie ein rosenrothes Salz bildet. — Die Osmiumsäure = OsO_4 verdichtet sich in gut abgekühlten Gefäßen zu einer gelblich weißen, schmelzbaren, sehr flüchtigen, in Wasser, Weingeist und Aether löslichen sauren Masse.

Das Osmium ist zu Anfang dieses Jahrhunderts von Tennant im Platinerz entdeckt und abgeschieden worden. Seinen Namen hat es von *οσμη* (Geruch) erhalten.

Chrom

Chromium Cr = 26,2 oder 328.

Das Chrom kommt nicht sehr verbreitet vor; gediegen ist es bis jetzt nur in meteorischen Massen angetroffen worden. Seine häufigste Verbindung ist der Chromeisenstein (Chromoxyd-Eisenoxydul), viel seltener ist das chromsaure Bleioxyd, der Chromgranat, der Uwarowit (kieselsaure Chromoxyd-Kalkerde). Außerdem ist Chrom in mehreren grünen und rothen Mineralien, als in Serpentin, Smaragd, Rubin, Pyrop u. s. w. als färbender Bestandtheil enthalten.

Das Chrom ist ein sehr sprödes, äußerst streng flüssiges, wenig glänzendes, grauweißes Metall von 6,0 spec. Gew. An der Luft und in Wasser erhält es sich unverändert. Beim Glühen oxydirt es sich zu Oxyd. Das in der Weißglühhitze zusammengesinterte Metall ist in Säuren, außer in der Flußsäure, sehr schwer löslich.

In kohlehaltigem Zustand erhält man es durch Reduktion des Oxydes im Kohlentiegel bei Weißglühhitze; reiner durch Erhitzen des Chromchlorids mittelst Kalium und Auswaschen der erhaltenen Masse. Das hierbei zurückbleibende Metall ist auch in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure leicht auflöslich.

Chrom und Sauerstoff. Das Chrom verbindet sich mit dem Sauerstoff in 5 Verhältnissen und liefert damit 1) ein Oxydul CrO, 2) ein Oxyd Cr_2O_3; 3) ein Superoxyd CrO_2, 4) eine Chromsäure CrO_3 und 5) eine Ueberchromsäure Cr_2O_7, von denen das Oxyd und die Säure die bei weitem wichtigsten Oxydationsstufen sind.

Das Chromoxydul CrO fällt aus der Chromchlorürlösung durch kaustisches Kali als gelbes Hydrat nieder, das sich aber schnell höher oxydirt. Es ist eine starke Salzbasis; seine Salze sind aber wegen ihrer leichten Veränderlichkeit noch wenig gekannt. Es macht wahrscheinlich den roth färbenden Bestandtheil der oben genannten Mineralien aus. Das Chromoxyd Cr_2O_3 = 76,4 oder 956 kann in schönen, schwarzen, metallisch glänzenden, sehr harten Krystallen erhalten werden; gewöhnlich stellt es aber ein mehr oder weniger lebhaft grünes unschmelzbares Pulver dar, welches nach dem Glühen unlöslich in Säuren ist und das nicht durch Wasserstoff reducirt werden kann. Als Hydrat mit 6 Aeq. Wasser ist es graugrün und in Säuren, sowie in kaustischem Kali leicht auflöslich; aus der alkalischen Lösung wird es aber durch Erhitzen wieder ausgefällt. Es färbt die Glasflüsse schön smaragdgrün und wird daher zum Glasfärben, sowie zur Porzellanmalerei als schönste und feuerbeständigste grüne Farbe benutzt. Auch in der Oelmalerei findet es Anwendung. Man stellt es auf verschiedenen Wegen dar: 1) Als Hydrat erhält man es durch Fällen eines Oxydsalzes mit Kalilauge in der Siedhitze; 2) wasserfrei durch Glühen eines Gemenges von 1 Th. zweifach chromsaurem Kali, 1 Th. kohlen-

saurem Kali und $1\frac{1}{2}$ Th. Salmiak und Auslaugen des Rückstandes, wodurch Chlorkalium ausgezogen wird, während Chromoxyd zurückbleibt. Von schönster Farbe erhält man es durch Glühen des chromsauren Quecksilberoxyduls, wobei es rein zurückbleibt. 3) Leitet man Chlorgas in der Glühhitze über neutrales chromsaures Kali, so erhält man Chlorkalium und krystallisirtes Chromoxyd, welche man durch Auswaschen leicht trennen kann. Das Chromsuperoxyd ist dunkelrothbraun und verliert in der Glühhitze Sauerstoff; es ist in Säuren mit rother Farbe löslich.

Chromsäure $Cr\,O_3 = 50$ oder 628, welche, an Basen gebunden, fertig gebildet in der Natur vorkommt, krystallisirt in schön rothen Nadeln, die an der Luft rasch zerfließen und einen sehr scharf sauren Geschmack besitzen. Ihre Auflösung färbt die Haut gelb. Sie ist bei 185° ohne Zersetzung schmelzbar, zerlegt sich aber, über 250° erhitzt, in Sauerstoff und einen schwarzen Rückstand, welcher nach der Formel $Cr_2\,O_3 \,.\, 3\,Cr\,O_3$ zusammengesetzt ist; in der Glühhitze hinterläßt sie Oxyd. Schweflige Säure und Alkohol schlagen ebenfalls aus der Auflösung der Chromsäure in der Wärme ein Gemenge von Chromoxyd mit Chromsäure als eine braune Masse nieder. Mit Salzsäure entwickelt sie Chlor und liefert Chromchlorid. Sie ist eine starke Säure und liefert mit den Basen zahlreiche Salze. In krystallisirtem Zustand stellt man die Chromsäure aus dem zweifach-chromsauren Kali dar, indem man zu einer heißgesättigten wässerigen Lösung einen Ueberschuß von conc. Schwefelsäure setzt und das Gemisch langsam erkalten läßt. Es scheidet sich hierbei ein großer Theil der Chromsäure aus, die man zum Trocknen und möglichster Entfernung der anhängenden Schwefelsäure unter einer Glasglocke auf eine verglühte Thon- oder Gypsplatte ausbreitet. Durch Umkrystallisiren kann sie vollständig gereinigt werden. Die **Ueberchromsäure** ist nur als eine tiefblaue Flüssigkeit von wenig constanter Zusammensetzung bekannt. Sie wird durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Chromsäure gebildet. Mit dem **Schwefel** verbindet sich das Chrom nur höchst schwierig; diese Verbindungen sind noch nicht genauer untersucht.

Haloidsalze.

Chlorchrom. Das Chrom bildet mit dem Chlor drei Verbindungen, von denen aber nur zwei in freiem Zustand erhalten werden können, während die dritte (Chromsuperchlorid) als in der Chlorchromsäure existirend gedacht wird. 1) **Das Chromchlorür** $Cr\,Cl$, eine weiße Masse, die sich in luftfreiem Wasser mit blauer Farbe löst, welche Lösung an der Luft aber schnell Sauerstoff aufnimmt und grün wird, durch ein sich bildendes **Chromoxychlorür** $Cr_2\,Cl_2\,O$. Es bildet sich durch Glühen von Chromchlorid in einem Strom von Wasserstoff. 2) **Das Chromchlorid** $Cr_2\,Cl_3$ bildet schöne pfirsichblüthrothe glänzende Krystallschüppchen, die in der Glühhitze in einem Strom von

Chlorgas flüchtig sind. In Wasser löst es sich nur höchst schwierig mit grüner Farbe auf, ist aber Chromchlorür zugegen, so löst es sich leicht auf und liefert nach dem Verdunsten eine grüne zerfließliche Masse, die nach der Formel $Cr_2\ Cl_3 + 9\ HO$ zusammengesetzt ist; dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Chromoxydhydrat in Salzsäure auflöst. Das Chromchlorid bildet sich durch Glühen eines trockenen Gemenges von Chromoxyd und Kohle in trockenem Chlorgas. 3) Chlorchromsäure (Chromsaures Chromsuperchlorid) $Cr\ O_2\ Cl$, ist eine dunkelblutrothe stark rauchende Flüssigkeit von 1,7 spec. Gew., die bei 120° siedet und sich mit Wasser unter starker Erhitzung in Chromsäure und Salzsäure zerlegt. Wird ihr Dampf durch ein glühendes Porzellanrohr geleitet, so scheidet sich Chromoxyd in schönen Krystallen daraus aus. Sie entsteht, wenn man ein zusammengeschmolzenes Gemenge von 1 Aeq. Kochsalz mit 1 Aeq. saurem chromsauren Kali mit Schwefelsäure destillirt.

Sauerstoffsalze.

Schwefelsaures Chromoxyd $Cr_2\ O_3\ .\ 3\ SO_3$. Das Chromoxydhydrat löst sich mit grüner Farbe in verdünnter Schwefelsäure auf; setzt man zu der concentrirten Lösung dieses Salzes Alkohol, so scheidet sich diese Verbindung mit 16 Aeq. Wasser allmälig in kleinen blauen Krystallen aus. In der Wärme schmilzt dieses Salz, verliert 10 Aeq. Wasser und erstarrt zu einer blaugrünen Masse, in stärkerer Hitze wird sie wasserfrei, roth und unlöslich in Wasser und in Säuren.

Schwefelsaures Chromoxyd-Kali (Chromalaun) $KO.\ SO_3 + Cr_2 O_3\ .\ 3\ SO_3 + 24\ HO$. Das vorige Salz giebt eine Reihe von Doppelsalzen, welche unter dem Namen Chromalaune bekannt sind, indem sie in der Form des Alauns krystallisiren und eine analoge Zusammensetzung mit diesem haben; es ist in ihnen die Thonerde durch Chromoxyd ersetzt. Auch kann darin, gerade so wie beim Alaun, das Kali durch Natron, Ammoniak u. s. w. ersetzt werden, weßhalb man auch hier einen Kali-, Natron- und Ammoniakchromalaun unterscheidet, von denen der erstere am bekanntesten ist. Der Kalichromalaun bildet dunkelpurpurrothe Octaëder, die sich mit violetter Farbe im Wasser lösen. Durch Erhitzen der Lösung bis auf 80° wird das Doppelsalz zersetzt, die Lösung wird grün und es krystallisirt beim Verdunsten reines schwefelsaures Kali daraus. Er entsteht, indem man der Auflösung von saurem chromsaurem Kali in verdünnter Schwefelsäure Weingeist zusetzt und gelinde digerirt, oder daß man in die schwefelsaure Auflösung schweflige Säuren leitet und an der Luft verdunsten läßt.

Chromsaure Salze.

Zweifach-chromsaures Kali (rothes chromsaures Kali) $KO\ .\ 2\ Cr\ O_3$. Dasselbe bildet große feuerrothe Krystalle, die löslich in

Wasser, unlöslich in Alkohol sind. Wird erst bei starker Glühhitze in Sauerstoff, neutrales chromsaures Kali und in Chromoxyd zerlegt. Werden organische Stoffe damit getränkt, so verglimmen sie angezündet wie Zunder. Setzt man zu der rothen Lösung dieses Salzes so lange kohlensaures Kali, bis die Farbe rein gelb wird und die saure Reaktion der Lösung in eine alkalische umgewandelt ist, so krystallisirt jetzt beim Verdunsten das einfach (neutrale) chromsaure Kali in der Form von citronengelben rhombischen Prismen aus. Da die beiden Salze eine ausgezeichnete Anwendung in der Färberei finden, so stellt man das saure Salz fabrikmäßig aus dem Chromeisenstein dar, indem man das gepulverte Erz auf dem Heerd eines Flammofens mit einem Gemenge von Potasche und Salpeter längere Zeit glüht, wobei das Chromoxyd des Erzes sich zu Chromsäure oxydirt und mit dem Kali in Verbindung tritt. Durch Auslaugen der geschmolzenen Masse mit heißem Wasser und Uebersättigen mit Essigsäure oder Salpetersäure, wodurch sich der größte Theil der gelösten Kieselerde ausscheidet, und Eindampfen zur Krystallisation erhält man das Salz fast vollkommen rein.

Einfach-chromsaures Bleioxyd (Chromgelb) $PbO.CrO_3$. Findet sich in der Natur als Rothbleierz; künstlich dargestellt bildet es ein schönes hellgelbes Pulver, das in der Glühhitze zu einer braunrothen Masse zusammenschmilzt und leicht Sauerstoff abgiebt, indem es sich in Chromoxyd und basisch-chromsaures Bleioxyd zerlegt. Es ist in Säuren schwer, in kaustischen Alkalien hingegen leicht löslich. Man erhält es durch Fällen des rothen oder gelben chromsauren Kalis mittelst neutralem essigsaurem Bleioxyd (Bleizucker). Wendet man zum Fällen basisch-essigsaures Bleioxyd an, so erhält man einen mehr orangefarbenen Niederschlag von basischem chromsauren Bleioxyd. Das halb-chromsaure Bleioxyd ist sogar ein schönes zinnoberrothes Pulver, welches man am schönsten durch Schmelzen und Auslaugen des neutralen Salzes mit Salpeter erhält. Ein Gemenge von Chromgelb und Berlinerblau führt im Handel den Namen grüner Zinnober.

Kennzeichen der Chromsalze. Die Chromoxydulsalze sind sehr unbeständig und gehen rasch in Oxydsalze über. Die Chromoxydsalze sind entweder violett oder grün, so daß man zwei Modificationen derselben unterscheidet; die violetten gehen durch Erhitzen, womit ein Wasserverlust verbunden ist und wodurch sie ihre Krystallisationsfähigkeit verlieren, in die grünen über. Alkalien erzeugen in ihnen graublaue Niederschläge, die sich leicht im überschüssigen kaustischen Kali lösen, aber sich beim Erhitzen wieder ausscheiden. Kohlensaure Alkalien verhalten sich den kaustischen ähnlich, doch scheidet sich beim Erhitzen das gelöste Chromoxyd nicht wieder aus. Schwefelwasserstoff fällt sie nicht, Schwefelammonium fällt Chromoxydhydrat. Den Glasflüssen ertheilen sie vor dem Löthrohr eine schöne grüne Farbe. Die chromsauren Salze sind gelb oder roth, in ihren Lösungen erzeugen Blei-

und Wismuthsalze gelbe Niederschläge; Quecksilbersalze fällen sie roth; Silbersalze braunroth. Mit Salzsäure, namentlich bei Gegenwart von Alkohol, erhitzt, werden sie grün. Vor dem Löthrohr verhalten sie sich wie die Chromoxydsalze. Die löslichen chromsauren Salze sind giftig.

Das Chrom wurde 1797 gleichzeitig von Vauquelin und Klaproth in dem Chromeisenstein entdeckt und von Beiden näher untersucht. Die richtige Zusammensetzung des Chromoxyds ermittelte Berzelius. Sein Name ist von der Eigenschaft, lauter gefärbte Verbindungen zu geben, von χρωμα (Farbe) abgeleitet.

Uran

Uranium U = 60 oder 750.

Das Uran findet sich im Ganzen nur selten, hauptsächlich als Oxydoxydul im Uranpecherz, viel seltener mit Schwefelsäure verbunden im Uranocker, oder mit Schwefelsäure und Kupferoxyd im Johannit, oder mit Phosphorsäure und Kupferoxyd im Chalkolith (Uranglimmer).

Das Uran kennt man bis jetzt nur als ein schwarzes krystallinisches metallisches Pulver, das, an der Luft erhitzt, leicht zu Oxyd verbrennt. In verdünnten Säuren löst es sich unter Entwickelung von Wasserstoff mit grüner Farbe. Mit dem Schwefel und Chlor geht es direkt Verbindungen ein. Man erhält es aus dem Uranchlorür durch Reduktion mittelst Kalium und Ausziehen der geschmolzenen Masse mit Wasser. Kohle und Wasserstoff reduciren es nur zu Oxydul.

Verbindungen des Urans. Mit dem Sauerstoff bildet es drei Oxyde, ein Suboxyd, ein Oxydul, ein Oxyd und außerdem zwei Oxyduloxyde. Das Uransuboxyd $U_4 O_3$ ist, frisch dargestellt, ein braunes Pulver, das aber schon beim Trocknen unter Entwickelung von Wasserstoff in braunes Oxydul übergeht, wobei es vorübergehend grün wird. Das Uranoxydul UO ist, frisch dargestellt, schwarz, wird aber allmälig hellbraun, ist nur in conc. Schwefelsäure unverändert löslich. Salpetersäure verwandelt es in lösliches Oxyd. Sein rothbraunes Hydrat löst sich leicht in Säuren mit grüner Farbe. Man stellt es entweder durch Glühen des Oxyds oder des oxalsauren Uranoxyds in Wasserstoffgas dar. Durch Fällen des Uranchlorürs mit Ammoniak erhält man es als Hydrat. Mit den Säuren bildet es grüne Salze. Das Uranoxyd $U_2 O_3$ ist in reinem Zustand grüngelb, im ammoniakhaltigen Zustand schön hellgelb. Beim Glühen verwandelt es sich in olivengrünes Oxyduloxyd $UO . U_2 O_3$. Das Oxyd löst sich leicht in Säuren und in kohlen-

sauren Alkalien. Aus dem Uranpecherz stellt man es so dar, daß man dasselbe in Königswasser auflöst, die klare Lösung zur Entfernung des Säureüberschusses eindampft, mit Wasser verdünnt, durch Schwefelwasserstoff die fremden Metalle fällt, die abfiltrirte Lösung mit Salpetersäure wieder oxydirt und hierauf mit Ammoniak fällt. Der erhaltene Niederschlag ist stets noch ammoniakhaltig. Gegen Alkalien verhält sich das Uranoxyd wie eine Säure, weßhalb man es aus seinen Lösungen mittelst Alkalien nie rein niederschlagen kann. Mit den stärkern Mineralsäuren bildet es gelbe Salze. Das Uranoxydoxyd, woraus das Uranpecherz besteht, ist schwarz und zusammengesetzt ($2\,\dot{U}O\,.\,U_2O_3$). Rein erhält man es durch Glühen des Oxyduls oder des salpetersauren Uranoxyduls an der Luft. Es dient zu einer sehr haltbaren schwarzen Farbe auf Porzellan. Die Verbindungen des Urans mit Chlor sind an der Luft zerfließlich und in der Hitze flüchtig.

Kennzeichen der Uransalze. In den Oxydulsalzen geben Alkalien braune permanente Niederschläge, kohlensaure Alkalien einen im Uebermaß des Fällungsmittels leicht löslichen, schmutzig grünen Niederschlag, Schwefelwasserstoff fällt sie nicht, Schwefelammonium permanent schwarz. Die gelben Oxydsalze fällen kaustische Alkalien permanent gelb, kohlensaure Alkalien ebenfalls gelb, der Niederschlag ist aber in einem Ueberschuß des Fällungsmittels leicht löslich. Schwefelwasserstoff fällt sie nicht, Schwefelammonium braun, etwas löslich im Uebermaß von Schwefelammonium; Kaliumeisencyanür fällt sie rothbraun, Kaliumeisencyanid fällt sie nicht, während die Oxydulsalze dadurch rothbraun gefällt werden. Vor dem Löthrohr ertheilen beide den Glasflüssen in der Reduktionsflamme eine grüne, in der Oxydationsflamme eine gelbe Farbe.

Das Uran ist 1789 ebenfalls von Klaproth entdeckt und von demselben nach dem Planeten Uranus benannt worden. Die Verbindungen des Urans sind später vorzugsweise von Arfvedson, Berzelius, Péligot und Malaguti untersucht worden.

Wolfram

Wolframium W = 92,0 oder 1150.

Das Wolfram kommt ebenfalls nur selten vor und zwar nur, als Wolframsäure, in dem Tungstein und dem Wolfram; in dem ersteren ist die Wolframsäure an Kalk, in letzterem an Eisen und Manganoxydul gebunden.

Das Wolfram kennt man bis jetzt, wegen seiner Schwerschmelzbarkeit, nur in zusammengesintertem Zustand, in welchem es ein eisengraues, sehr

metallglänzendes, hartes, sprödes, schweres Metall, von 17,5 spec. Gew. bildet. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt es an der Luft unverändert, in der Glühhitze verbrennt es zu Wolframsäure. In Chlorgas erhitzt, vereinigt es sich unter Feuererscheinung damit. Das Wolfram stellt man durch Reduktion der Wolframsäure mittelst Kohle in der Weißglühhitze dar, weßhalb es auch nur in kohlehaltigem Zustand erhalten werden kann.

Verbindungen des Wolframs. Mit dem Sauerstoff bildet es zwei selbständige Oxydationsstufen, ein Oxyd und eine Säure. 1) Wolframoxyd WO_2. Dasselbe bildet ein braunes Pulver, oder metallglänzende kupferrothe Schüppchen. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Säure; in starker Kalilauge löst es sich, unter Zersetzung des Wassers und Entwickelung von Wasserstoffgas, als wolframsaures Kali auf. Es wird erhalten durch gelindes Glühen von Wolframsäure in Wasserstoffgas. 2) Wolframsäure WO_3. Dieselbe ist ein hellgelbes Pulver, das im Wasser und in allen Säuren unlöslich ist, dagegen leicht löslich in kaustischen Alkalien und in Ammoniak, womit sie Salze bildet. Aus diesen Lösungen wird die Wolframsäure durch verdünnte Säuren in säurehaltigem Zustand weiß niedergeschlagen. Bei Anwendung von concentrirten Säuren ist der Niederschlag gelb und wasserfrei. Kommt sie in diesem frisch ausgefällten Zustand mit Zink in Berührung, so färbt sich die Flüssigkeit in Folge der Bildung von wolframsaurem Wolframoxyd, tief blau. Die Wolframsäure löst sich in einem Ueberschuß von Schwefelammonium auf; Säuren schlagen aus dieser Lösung braunes Wolframsulfid nieder. Um die Wolframsäure aus dem Tungstein oder Wolframerz darzustellen, digerirt man das feingepulverte Mineral mit Königswasser, wodurch unreine gelbe Wolframsäure zurückbleibt. Oder man glüht das fein geschlämmte Wolframpulver anhaltend mit Potasche und Salpeter, laugt die erhaltene Masse mit Wasser aus, setzt zur Reduktion der gebildeten Mangansäure etwas Alkohol hinzu und fällt das Filtrat mit Chlorcalcium und kocht den erhaltenen Niederschlag von wolframsaurer Kalkerde mit Salzsäure, welche denselben unter Zurücklassung von Wolframsäure zersetzt. Um diese rohe Säure zu reinigen, löst man sie in Ammoniak und glüht das wolframsaure Ammoniak, wobei dieses vorübergehend blau wird, indem es sich zunächst bei mangelndem Zutritt der Luft in ein wolframsaures Wolframoxyd (blaues Wolframoxyd) verwandelt. Die Oxyde des Wolframs färben die Phosphorsalzperle in der Reduktionsflamme blau, welche Farbe in der Oxydationsflamme wieder verschwindet.

Scheele entdeckte 1781 im wolframsauren Kalk (Scheelit) die Wolframsäure, aus der D'Elhujart 1785 das Metall regulinisch abschied. Wöhler untersuchte die Oxyde des Wolframs näher und stellte seine Chlorverbindungen dar.

Molybdän

Molybdaenum Mo = 47,1 oder 589.

Es findet sich auch nur sehr selten, vorzugsweise mit Schwefel verbunden in dem Molybdänglanz, oder als Säure, mit Bleioxyd verbunden, in dem Gelbbleierz.

Das Molybdän ist ein silberweißes, etwas ductiles, äußerst schwer schmelzbares Metall, von 8,5 spec. Gew. Beim Glühen an der Luft oxydirt es sich zunächst zu blauem Oxyd, allmälig zu weißer Säure; Salpetersäure und Königswasser lösen es leicht auf, concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in eine braune unlösliche Masse. Das Molybdän läßt sich leicht aus seinen Oxyden in der Rothglühhitze durch Wasserstoff reduciren.

Verbindungen des Molybdäns. Die wichtigsten sind auch hier die mit dem Sauerstoff, mit welchem das Molybdän 3 Oxydationsstufen und ein Doppeloxyd bildet. Das Molybdänoxydul MoO ist ein braunschwarzes, in Säuren unlösliches Pulver. Das Molybdänoxyd MoO_2 gleicht dem vorigen, ist aber in Säuren löslich. Die Molybdänsäure MoO_3 bildet meistens ein weißes krystallinisches Pulver, kann aber auch in Schüppchen und Nadeln krystallisirt erhalten werden. Sie löst sich ein wenig in Wasser. Beim Erhitzen wird sie gelb, nach dem Erkalten aber wieder weiß. In heller Rothglühhitze schmilzt sie, verflüchtigt sich zum Theil und erstarrt zu einer weißen krystallinisch blätterigen Masse. Sie löst sich leicht in kaustischen Alkalien und in Ammoniak; auch verbindet sie sich mit den meisten anderen Basen zu schwer löslichen oder unlöslichen Salzen. Man stellt die Molybdänsäure meist durch Rösten des fein gepulverten Schwefelmolybdäns dar, und reinigt diese unreine Säure dadurch, daß man die stark geröstete Masse mit Ammoniak auszieht, die Lösung eindampft und das rückständige Ammoniaksalz glüht. Die Molybdänsäure verbindet sich mit dem Molybdänoxyd (blaues Molybdänoxyd). Diese Verbindung bildet sich aus der Molybdänsäure, indem man ihre Auflösung mit Eisenvitriol, Zinnchlorür, oder sonst einem sich leicht oxydirenden Salze versetzt.

Von den molybdänsauren Salzen ist das saure molybdänsaure Ammoniak $NH_4O \cdot 2\,MoO_3$ das bekannteste, es ist ein farbloses leicht krystallisirbares Salz. Es ist das empfindlichste Reagens auf Phosphorsäure, mit der es in salpetersauren oder salzsauren Lösungen ein sehr schwer lösliches krystallinisches gelbes Salz bildet. Bei einem größeren Phosphorsäuregehalt tritt die Reaktion nicht ein, indem dieses Salz in vielen phosphorsauren Verbindungen löslich ist.

Aus den molybdänsauren Salzen wird die Molybdänsäure durch andere Säuren wieder gefällt, doch ist sie in diesem Zustand etwas in einem Ueber=

schuß von Säure auflöslich; es wird deßhalb auch eine derartige saure Lösung mit Zink in Berührung gebracht, durch Ausscheidung verschiedener Oxyde des Molybdäns, zunächst tiefblau, dann grün, bis sich endlich schwarzes Oxydul ausscheidet.

Das Molybdänoxydul und das Molybdänoxyd geben mit einigen Säuren Salze, deren Lösungen durch kaustische und kohlensaure Alkalien braun gefällt werden und welcher Niederschlag in kohlensaurem Ammoniak löslich ist. Schwefelwasserstoff fällt braunes Schwefelmolybdän, welches sich in Schwefelammonium löst. Die Molybdänsalze färben die Phosphorsalzperle vor dem Löthrohr in der innern Flamme grün.

Scheele entdeckte 1778 die Molybdänsäure, aus der Hjelm 1782 das Metall darstellte. Da das Schwefelmolybdän viele Aehnlichkeit mit dem Bleiglanz hat, so wurde sein Name von *μολυβδαινα* (Bleiglanz) abgeleitet.

Vanadin

Vanadium V = 68,5 oder 856.

Es kommt noch seltener als das Molybdän vor und ist bis jetzt nur in höchst geringer Menge in einigen Eisenerzen, und außerdem in einem amerikanischen Bleierz, als vanadinsaures Bleioxyd, gefunden worden.

Das Vanadin ist dem Molybdän im Ganzen sehr ähnlich. Salpetersäure und Königswasser lösen es mit blauer Farbe auf. Es verbindet sich mit dem Schwefel, ebenso mit Chlor, und liefert überhaupt dem Molybdän analoge Verbindungen.

Man stellt das Vanadin aus der Vanadinsäure dar, indem man diese durch Glühen mit Kohle in einem Strome von Chlorgas, zunächst in Vanadinsuperchlorid umwandelt, diese flüchtige Flüssigkeit dann mit Ammoniak sättigt und hierauf in Ammoniakgas glüht, wobei Salmiak und Stickstoff entweichen, während das Vanadin metallisch zurückbleibt.

Das Vanadin gibt mit dem Sauerstoff, ähnlich dem Molybdän, 3 Oxyde. 1) Das Vanadinsuboxyd VO ist schwarz, in Säuren und Alkalien unlöslich, erhitzt verbrennt es zu Oxyd. 2) Das Vanadinoxyd (vanadinige Säure) VO_2 ist ebenfalls schwarz, aber löslich in Säuren, mit denen es schöne blaue Salzlösungen bildet. Aus diesen Lösungen wird es durch Alkalien weißgrau gefällt.

3) Die Vanadinsäure VO_3 ist ein rothgelbes Pulver, das sich in geringer Menge in Wasser löst. In Berührung mit Säure und Alkohol wird es leicht zu Oxyd desoxydirt. Mit Salzsäure entwickelt sie Chlor. Mit den Basen bildet sie meist leicht lösliche Salze; sie ist schmelzbar, nicht flüchtig, und erstarrt zu einer krystallinischen Masse. In Wasserstoff geglüht wird sie

nur zu Suboxyd desoxydirt. Die Vanadinsäure stellt man am besten aus den vanadinhaltigen Eisenerzen dar. Man schmilzt sie mit Salpeter zusammen, laugt die Masse mit heißem Wasser aus, übersättigt die Lösung mit Salpetersäure, fällt Thonerde, Eisen u. s. w. mit Ammoniak, versetzt das Filtrat mit Chlorbarium, zersetzt den hierdurch entstandenen Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt die verdünnte Lösung ab, sättigt sie mit Ammoniak, setzt festen Salmiak zu und dampft sie ein, wodurch sich vanadinsaures Ammoniak als gelblich weißes Pulver niederschlägt, welches beim Glühen an der Luft die Vanadinsäure rein zurückläßt.

Die Vanadinoxydsalze werden durch kaustische und kohlensaure Alkalien grau gefällt; dieser Niederschlag ist in reinem und kohlensaurem Ammoniak mit brauner Farbe löslich; zweifach-kohlensaures Ammoniak löst ihn mit tiefblauer Farbe. Ammoniak fällt sie braun, der Niederschlag ist in reinem Wasser löslich; Schwefelammonium fällt sie schwarzbraun, im Ueberschuß mit rother Farbe löslich. Durch Galläpfelaufguß werden sie, wie die Eisenoxydsalze, schwarz gefällt.

Die vanadinsauren Salze sind gelb bis roth. Schwefelwasserstoff desoxydirt sie zu Oxyd, welches als Hydrat niederfällt; Schwefelammonium färbt sie braunroth und erzeugt nach einiger Zeit einen braunen Niederschlag. Galläpfelaufguß färbt sie blauschwarz. Die Vanadinoxyde färben die Boraxperle vor dem Löthrohr in der Reduktionsflamme grün, in der Oxydationsflamme gelb.

Das Vanadin wurde 1830 von Sefström im schwedischen Eisen und dessen Frischschlacken entdeckt. Sein Name wurde von dem skandinavischen Vanadis (Göttin der Schönheit) abgeleitet.

Titan

Titanium Ti = 25,2 oder 315.

Es kommt ziemlich verbreitet, aber stets nur in geringer Menge vor, hauptsächlich als Säure, so im Anatas, Brookit und Rutil, als titansaurer Kalk im Titanit, am häufigsten aber an Eisenoxydul gebunden als Titaneisen.

Mit Kohlenstoff und Stickstoff verbunden ($TiC_2N . 3 Ti_3N$) findet es sich nicht selten, und zuweilen in beträchtlicher Menge in dem Gestelle der Eisenhohöfen, in Form von kupferrothen äußerst harten kleinen Würfeln, welche man bis vor Kurzem für metallisches Titan hielt.

Das reine Titan kennt man bis jetzt nur als ein graues unschmelzbares Pulver von 5,3 spec. Gew., das selbst unter dem Polirstahl keinen Metallglanz zeigt. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit glänzender Feuererscheinung.

Es zersetzt das Wasser in der Siedhitze, indem es sich oxydirt; in heißer Salzsäure ist es löslich. Man hat es bis jetzt nur durch Zusammenschmelzen des Fluortitankaliums mittelst Kalium und Auswaschen der erhaltenen Masse mit kaltem Wasser dargestellt.

Mit dem Sauerstoff bildet das Titan zwei Oxyde, Titanoxyd und Titansäure, und eine blaue, intermediäre, sehr unbeständige Oxydationsstufe von noch nicht gekannter Zusammensetzung. Das Titanoxyd Ti_2O_3 entsteht durch Glühen von Titansäure in Wasserstoffgas; es ist schwarz und löst sich in Schwefelsäure mit violetter Farbe auf. Die Titansäure TiO_3 ist mit der Zinnsäure isomorph, mit der sie in ihrem ganzen Verhalten viel Aehnlichkeit zeigt. Im wasserfreien Zustand ist sie ein weißes Pulver, das beim Glühen vorübergehend gelb wird. Sie ist in sehr geringer Menge in Wasser löslich und röthet blaues Lackmuspapier; selbst concentrirte Schwefelsäure löst sie nur schwierig auf; schmilzt man sie aber mit saurem schwefelsaurem Kali zusammen, so entsteht eine gelbliche Salzmasse, die schwefelsaures Titanoxydkali enthält und in Wasser vollständig löslich ist und durch Kochen nicht getrübt wird, wodurch sich die Titansäure von den Säuren der folgenden Metalle unterscheidet. Kali löst die Titansäure nicht auf, aber mit kohlensaurem Natron geschmolzen bildet sie titansaures Natron, woraus Wasser Natron auszieht, während ein saures Salz ungelöst zurückbleibt; dieses ist in kalter Salzsäure auflöslich, beim Erhitzen fällt aus dieser Lösung reine Titansäure nieder. Das Titansäurehydrat, welches unter Vermeidung aller Erwärmung durch Fällen des Titanchlorids mittelst Ammoniak erhalten wird, löst sich in verdünnten Säuren und Alkalien leicht auf, in der Siedhitze schlägt sich aber die Titansäure wieder aus diesen Lösungen nieder. Die saure Lösung der Titansäure wird durch Zinn, Zink und Eisen desoxydirt, hierdurch blau gefärbt und gefällt; Galläpfelaufguß fällt sie dunkelorange; Schwefelammonium fällt weißes Hydrat. Vor dem Löthrohr färbt die Titansäure die Glasflüsse in der Reduktionsflamme blauviolett, in der Oxydationsflamme verschwindet diese Farbe wieder.

Um die Titansäure darzustellen, glüht man fein gepulvertes Titaneisen mit kohlensaurem Kali, laugt die Masse mit kaltem Wasser aus, löst den Rückstand in concentrirter Schwefelsäure, fällt die Lösung mit Ammoniak, behandelt den Niederschlag mit Weinsäure, übersättigt die Lösung wieder mit Ammoniak, fällt sie nach einander mit Oxalsäure und Schwefelammonium, dampft das Filtrat ein und glüht den Rückstand so lange an der Luft, bis alle Weinsäure zerstört ist.

Mit dem Chlor liefert das Titan mehrere Verbindungen, von denen das Titanchlorid Ti_2Cl_3 und das Titansuperchlorid $TiCl_2$ die den Oxyden entsprechenden und wichtigsten sind. Letzteres wird durch Glühen eines innigen Gemenges von Titansäure und Kohle in Chlorgas, als eine dem Zinnchlorid ähnliche stark rauchende Flüssigkeit erhalten. Mit Wasser zerfällt es unter Erhitzung in Salzsäure und Titansäure; läßt man es an der Luft stehen, so zieht es stark Feuchtigkeit daraus an und verdünnt sich ohne Zersetzung;

durch Erhitzen scheidet sich aber sofort Titansäure aus. Das Titanchlorid entsteht aus vorigem durch Glühen in Wasserstoffgas; es bildet glänzende violette Schuppen, die an der Luft zerfließen und sich in Wasser mit violetter Farbe lösen. Beim längeren Aufbewahren entfärbt sich diese Lösung und es scheidet sich Titansäure aus; ebenso wird das Titanchlorid durch Glühen an der Luft in Titansäure und Superchlorid zersetzt.

Schon gegen Ende des vorigen Jahrhunderts entdeckte Gregor im Titaneisen das Titan, welches einige Jahre später Klaproth im Rutil fand und ebenfalls untersuchte. 1820 beschäftigte sich H. Rose damit und Wöhler wies in neuester Zeit nach, daß die bis dahin für reines Titan gehaltenen Würfel eine Kohlenstickstoffverbindung des Titans sind.

Tantal — Niob

Tantalum — Niobium.

Diese zwei Metalle sind bis jetzt im oxydirten Zustand nur in einigen sehr seltenen zusammengesetzteren Mineralien: Tantalit, Yttrotantalit, Columbit, Pyrochlor u. s. w., neben Molybdänsäure, Titansäure, hauptsächlich an Eisenoxydul und Manganoxydul gebunden, beobachtet worden. Sie stimmen in ihren Eigenschaften, sowie in ihrem ganzen chemischen Verhalten so sehr überein, daß ihre scharfe Unterscheidung große Schwierigkeiten hat und ihre Isolirung bis jetzt nur dadurch möglich wurde, daß Tantal bis jetzt noch nicht gleichzeitig neben Niob beobachtet ist.

Ihre Metalle bilden schwarze Pulver, die unter dem Polirstahl eisenschwarz werden und etwas Metallglanz zeigen. In der Luft und unter Wasser erhalten sie sich unverändert. An der Luft erhitzt verbrennen sie mit lebhafter Feuererscheinung zu feuerbeständigen Säuren. Sie sind nur in Flußsäure, oder in einem Gemenge von Flußsäure und Salpetersäure auflöslich. Beim Schmelzen mit Kalihydrat verwandeln sie sich in Säuren, die mit dem Alkali in Verbindung treten. Man kann sie aus den entsprechenden Chloriden erhalten, indem man diese mit Ammoniakgas sättigt und in einem Strom von Ammoniakgas glüht, wobei sie metallisch zurückbleiben, während Salmiak und Stickstoff entweichen.

Man kennt bis jetzt nur eine Oxydationsstufe dieser Metalle, nämlich ihre Säuren, welche nach den Formeln Ta_2O_3, Nb_2O_3? zusammengesetzt sind. Um ihre Säuren aus den entsprechenden Mineralien darzustellen, schmilzt man dieselben im fein gepulverten Zustand mit saurem schwefelsaurem Kali zusammen, laugt die erhaltene Masse mit kochendem Wasser aus, digerirt den Rückstand zur Entfernung einiger Metalle mit Schwefelammonium, hierauf mit ver-

dünnter Salzsäure, wäscht dann die Säure vollständig mit Wasser aus, trocknet und glüht sie.

Die geglühten Säuren sind fast in allen Lösungsmitteln unlöslich, schmilzt man sie aber mit Natronhydrat und laugt diese Masse dann mit Wasser aus, so zieht dieses fast vollständig das Natron aus und die zurückbleibende Säure ist dann in sehr viel Wasser löslich. Mit Kali geschmolzen, erhält man löslichere Verbindungen, aus denen Schwefelsäure die Säuren wieder niederschlägt. Gallapfelaufguß bewirkt in den mit Salzsäure versetzten kalischen Lösungen der Tantalsäure einen hellgelben, der Niobsäure einen orangefarbenen Niederschlag. Wird zu einer niobsauren Lösung Salzsäure oder Schwefelsäure gesetzt und metallisches Zink hineingestellt, so färbt sich die Lösung tiefblau, wird aber nach einiger Zeit braun. In der Lösung von Tantalchlorid in concentrirter Schwefelsäure bringt nicht Zink, sondern Zinn eine blaue Färbung hervor, die aber bald in weiß übergeht; war das Tantalchlorid in Salzsäure gelöst, so erzeugt auch Zink die blaue Färbung.

Die Trennung dieser zwei Metalle ist am vollständigsten mit Hülfe der verschiedenen Flüchtigkeit ihrer Chloride zu bewirken. Tantalchlorid und die höchste Chlorstufe des Niobs sind gelb, schmelzbar (221° und 212°) und leicht flüchtig (144° und 125°); das Niobchlorür ist weiß, unschmelzbar und schwer flüchtig. Alle drei Chloride werden durch Wasser in Metallsäure und Salzsäure zersetzt, jedoch das Tantalchlorid viel langsamer, als die beiden andern. Tantalchlorid ist in Kalilauge fast unlöslich, schwerlöslich darin ist das Niobchlorid, während das Niobchlorür sich schon bei gewöhnlicher Temperatur darin löst. Schwefelwasserstoff (Niobacichlorid?) verwandelt das Tantalchlorid und Niobchlorür nur in der Hitze, dagegen das Niobchlorid schon in der Kälte in Schwefelmetall.

Das Tantal wurde 1801 von Hatchett in dem Columbit von Baiern und ein Jahr darauf von Eckeberg in dem Tantalit, einem finnländischen Mineral, entdeckt. Beide hielten die von ihnen gefundenen Metalle für verschiedene eigenthümliche Metalle, während 1809 Wollaston sie als identisch hinzustellen suchte, bis H. Rose 1844 nicht allein ihre völlige Verschiedenheit darthat, sondern in dem Tantalit sogar noch ein drittes, den beiden andern ähnliches Metall (Pelop) vermuthete. In neuester Zeit hat H. Rose sich jedoch überzeugt, daß die von ihm seither als die Chloride verschiedener Metalle angesehenen Verbindungen nur verschiedene Chlorstufen des Niobs sind. H. Rose behielt für das in dem finnländischen Mineral enthaltene Metall den Namen Tantal bei, und leitete die Namen der beiden ähnlichen, in dem Tantalit von Bodenmais vorkommenden Metalle von den Namen der Kinder des Tantalus, von seinem Sohn Pelops und seiner Tochter Niobe ab, und hat sich jetzt für die Beibehaltung des Namens Niob ausgesprochen.

Organische Chemie.

Allgemeiner Theil.

Gegenstand der organischen Chemie. In dem mannigfachen Wechsel der Naturgebilde sind es zwei wesentliche Umstände, welche die große Zahl der unter sich verschiedenen Individuen in zwei umfassende Klassen zu trennen scheinen und die von der Chemie benutzt werden, das reiche Material der leichtern Uebersicht wegen ebenfalls in zwei Hauptgruppen zu spalten. Diese von der Natur gegebene Eintheilung festhaltend, sind in dem vorhergehenden Theile dieses Buches diejenigen Körper betrachtet worden, welchen die Fähigkeit abging, äußerlich sichtbare Veränderungen ihrer Form und Eigenschaften selbst vorzunehmen, welche ferner als einfache Körper, oder doch durch die Analyse als in solche zerlegbar angesehen werden mußten, und deren Zahl sich deßhalb so bedeutend herausstellte, weil eine nicht geringe Anzahl von Elementen zu ihrem Entstehen beitragen konnte. Dieser zweite Abschnitt wird nicht nur nicht neue Grundstoffe kennen lehren, er wird sich sogar nur mit einer sehr beschränkten Anzahl von einfachen Körpern zu befassen haben, die aber nie isolirt auftreten und die, obwohl sie durchweg bei ihrem Vereinigungsstreben alle diejenigen Gesetze erfüllen, die wir dort als gültig befunden haben, hier noch von einer neuen unbekannten Kraft beherrscht sind, vermöge deren sie Individuen erzeugen, welche die Fähigkeit haben, sich zu entwickeln, zu ernähren, fortzupflanzen, zu bewegen, kurz sich unaufhörlich zu verändern, so lange überhaupt diese mit dem Namen *Lebenskraft* belegte Ursache in ihnen andauert. Diese Körper, welche zu ihrer Thätigkeitsäußerung — Leben — mit besonderen Organen versehen sind, heißen *organisirte*; sie sind diejenigen Individuen, welche der organischen Chemie das Material liefern, indem diese die materielle Beschaffenheit derselben, die Natur der von ihnen erzeugten Stoffe und die durch die Kunst aus ihnen mittelst chemischer Agentien entstehenden Produkte zu betrachten hat.

Bestandtheile der organischen Körper. Die von dem pflanzlichen und animalischen Leben erzeugten Körper bestehen vorzugsweise nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; nicht so häufig tritt als viertes Element der Stickstoff in ihnen auf, und in noch selteneren Fällen sind Schwefel und Phosphor und einige wenige Metalle, wie z. B. Eisen, anwesend. Da-

gegen können in die aus ihnen durch chemische Reagentien darstellbaren Um- und Zersetzungsprodukte Chlor, Brom, Jod, Fluor, Arsenik, Antimon, Kiesel, Kalium, Natrium, Calcium, Baryum, Magnesium, Aluminium, Mangan, Eisen, Kupfer, Wismuth, vielleicht überhaupt die Grundstoffe der unorganischen Natur mit wenigen Ausnahmen eingehen.

Eigenschaften der organischen Körper und Unterscheidung derselben von den unorganischen. Es scheint, daß man in der geringen Zahl der Elemente, aus denen die organischen Körper gebildet sind, ferner in der Unmöglichkeit, dieselben aus den Grundstoffen darzustellen, zwei Hauptunterschiede der organischen Naturprodukte von den unorganischen erblicken dürfte. Dem ist jedoch nicht so. Wir werden sehen, wie die organische Natur gleichsam den Mangel an einfachen Grundstoffen mit Hülfe der vier: Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff zu ersetzen weiß, wie ferner den organischen Produkten ganz bestimmt zuzurechnende Verbindungen (wenn auch bis jetzt in sehr vereinzelten Fällen) auch künstlich darstellbar sind und damit die Hoffnung gegeben ist, dasselbe noch von andern organischen Stoffen (nicht organisirten) zu erreichen. Die in dem ersten Theil entwickelten stöchiometrischen Gesetze haben für die organische Verbindungsweise gleiche Gültigkeit; die Wirkung der Wärme ist im Allgemeinen die nämliche: hohe Temperatur bringt hier wie dort Zersetzungen hervor, und hier nur um so leichter, weil die Art der Zusammensetzung eine complicirtere und die Atomenzahl eine in der Regel bedeutendere ist, und, wie bekannt, die Beständigkeit einer chemischen Verbindung mit der Einfachheit ihrer Constitution in wesentlichem Zusammenhange steht. In Folge der Ausscheidung von Kohlenstoff schwärzen sich daher bei dem Erhitzen die organischen Verbindungen, verkohlen, da sie zur vollständigen Oxydation (Verbrennung) der übrigen Elemente nie Sauerstoff genug enthalten. Der vorherrschende Aggregatzustand ist der feste; im elastisch flüssigen existiren nur wenige Körper bei gewöhnlicher Temperatur; die Mehrzahl der organischen Verbindungen ist farblos. Das specifische Gewicht der festen und liquiden organischen Verbindungen steigt von 0,63 bis 2,24.

Wenn in der geringen Anzahl der Elemente, in der besondern Zusammensetzungsweise derselben, in der hohen Atomenzahl der Bestandtheile und in den, unter dem Einfluß der Lebenskraft entstandenen Formen, den organischen Körpern eine Eigenthümlichkeit schon zuerkannt werden muß, so ist es außer diesen auch noch der nie fehlende, und immer zu mehr als einem Atom anwesende Kohlenstoffgehalt, welcher stets mit noch wenigstens einem der drei andern Elemente verbunden vorkommt, sodann die große Veränderlichkeit und der auffallende Mangel an Krystallicität, wodurch die organischen Naturgebilde von den unorganischen abweichen. Krystallbildung ist nur dann zu beobachten, wenn die organische Materie ihrer Zersetzung entgegen geht und damit den Eigenschaften der unorganischen Produkte sich nähert. Die organisirten Körper sind niemals krystallisirt.

Bezugsquellen. Bei der Entstehung organisirter Individuen sind es die unorganischen Verbindungen des Erdbodens und der Atmosphäre: Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, denen sich, je nach Bedürfniß, dann noch einige unorganische Salze anschließen, die unter dem räthselhaften Zusammenwirken von Wärme, Licht, Electricität und Lebenskraft, die große Anzahl von pflanzlichen Gebilden entstehen machen, welche überall den Boden bedecken. Sie haben die Aufgabe, zur Unterhaltung des animalischen Lebens wesentlich beizutragen, und nach ihrer Verwendung in den Organen der Thiere ihren Weg wieder rückwärts zu den einfachern unorganischen Produkten zu nehmen.

Die Asche. Bei der Verbrennung der organischen Körper unter hinreichendem Luftzutritt bleiben unverbrennliche Stoffe zurück, die aber nicht in dieser Form, als nur aus dem Boden aufgenommen und den Organismus durchwandernd, sondern als von diesem modificirt und bei dem Verbrennungsprozeß abermals der Veränderung unterworfen gedacht werden müssen. Dieser unverbrennliche Rückstand ist das, was man Asche nennt, ein Gemenge anorganischer Salze, bestehend in den meisten Fällen aus Kieselsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure (entstanden zum Theil durch die Verbrennung der vorhanden gewesenen organischen Säuren), Chlor und Schwefelsäure als den elektronegativen, und aus Kalium, Natrium (Kali, Natron), Kalkerde, Magnesia, Eisen- und Manganoxyd als den elektropositiven Bestandtheilen. Die Form, in welcher diese anorganischen Stoffe in den Pflanzen enthalten sind, ist noch nicht ermittelt worden.

Der Kohlenstoff der Pflanzen scheint allein von der Kohlensäure herzustammen, an welcher sowohl die Atmosphäre, wie auch der Erdboden reich genug ist, letztere in Folge der fortwährenden Düngerzersetzung, der steten Bildung der allerdings in Wasser nur wenig auflöslichen sog. Huminsubstanzen und der herabführenden Wirkung des atmosphärischen Niederschlags. Die Wurzel entnimmt dem sie umschließenden Boden, die übrige Pflanze der umgebenden Luft dieses Nahrungsmittel, um es unter dem kräftigen chemischen Einfluß des Lichts in seine Bestandtheile, Kohlenstoff und Sauerstoff, zu zerlegen und ersteren zu assimiliren, während der nicht verwendete Sauerstoff wieder frei gemacht, entlassen wird. Im Dunkeln tritt diese Zerlegung nicht ein; es wird dann vielmehr Sauerstoff von der grünen Pflanze aufgenommen und Kohlensäure entwickelt. Die von der Erde überdeckten weißen Pflanzentheile entziehen unaufhörlich dem Erdboden Kohlensäure, wie sich aus der großen Menge derselben schließen läßt, welche dem frischen Durchschnitt eines dicht an der Wurzel abgesägten Baumstammes entströmt. — Der Kohlenstoff fehlt keiner organischen Verbindung; es sind davon stets mehrere Atome, und diese fast nie in ungerader Zahl anwesend. (V. S. 135).

Der Wasserstoff wird ohne Zweifel von den Pflanzen dem Wasser und den Wässerstoff enthaltenden Körpern des Erdbodens unter denselben Umständen entzogen, wie der Kohlenstoff der Kohlensäure. Obwohl er ein Haupt-

bestandtheil der organischen Körper ist, so gibt es doch auch solche, die keinen Wasserstoff enthalten. Nicht wenige Verbindungen bestehen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff.

Der Sauerstoff tritt in mehr als hinreichender Menge, wie zuvor erwähnt wurde, mit dem Kohlenstoff und dem Wasserstoff in die Pflanzen ein; er ist aber in keiner organisirten, und sehr selten in einer künstlich erzeugten organischen Verbindung in derjenigen Menge vorhanden, welche zur vollständigen Oxydation seiner mitverbundenen Elemente hinreichen würde. Die Anzahl seiner Verbindungen mit Kohlenstoff, wenn man diese überhaupt zu den eigentlichen organischen Körpern zählen will, ist sehr gering; die Mehrzahl der organischen Produkte ist dagegen aus der Vereinigung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff entstanden.

Die Hauptquelle des **Stickstoffs** für die Pflanzen ist das Ammoniak, sei es nun, daß dieses durch den Regen aus der Luft, oder durch die faulenden Düngstoffe dem Boden zugeführt werde; jedenfalls sind seine Salze nützliche Nahrungsstoffe für das organische Leben (v. S. 136). Aber auch die Salpetersäure erweist sich in ihren Salzen durch ihren Stickstoffgehalt mitunter als eine vortheilhafte Quelle, was sich ebenso von der Atmosphäre sagen läßt, deren Stickstoff, obwohl er sich durch seine Unfähigkeit, direkt Verbindungen eingehen zu können, auszeichnet, von manchen Pflanzen unmittelbar aufgenommen werden soll. Für die Entwickelung der Vegetabilien ist der Stickstoff von unendlicher Wichtigkeit, indem er an der Bildung der wichtigsten Organe Antheil nimmt. Die Zahl der Stickstoffäquivalente geht nur in einer gewissen Klasse von Körpern bis zu 6, und in dieser ist er mit Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel und Phosphor vereinigt; häufiger ist er nur zu 1 oder 2 Aequivalenten anwesend. Nur wenige Verbindungen bestehen nur aus Kohlenstoff und Stickstoff, und die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zusammengesetzten sind ebenfalls nicht zahlreich; Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel sind am seltensten mit einander verbunden.

Schwefel und Phosphor können begreiflicher Weise nur durch einen in den Pflanzen vor sich gehenden Reductionsproceß aus den schwefelsauren und phosphorsauren Salzen des Erdbodens in die organische Verbindung eingegangen sein.

In den Pflanzen ist also die eigentliche Werkstätte der organischen Naturprodukte zu suchen; sie sind es, welche ihre Nahrung zumeist der Luft entnehmend, den Thieren wiederum zur Nahrung dienen. Die Lehre dieses Kreislaufs, des Stoffwechsels der Pflanzen und Thiere, ist Gegenstand der Physiologie.

Aus dem Vorangehenden ergibt sich, daß die organischen Verbindungen sein können:

binäre, z. B. C_2O_3 Oxalsäure, $C_{20}H_8$ Naphtalin, C_2N Cyan;
ternäre, z. B. C_4H_5O Aether, $C_{12}H_7N$ Anilin, $C_4H_6S_2$ Mercaptan;
quaternäre, z. B. $C_{34}H_{19}NO_6$ Morphin, $C_8H_5NS_2$ Senföl, $C_{12}H_6JN$ Jodanilin;

quinäre selten, z. B. $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\\Br_2\end{matrix}\right\}N$ und $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\\Br_2\end{matrix}\right\}N$ Chlordibromanilin und Nitrodibromanilin;

senäre, z. B. das neben Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff noch Schwefel und Phosphor enthaltende Albumin.

Constitution der organischen Körper. Fragen wir nun, wie bei einer so geringen Anzahl von Grundstoffen eine so große Mannigfaltigkeit der organischen Körper stattfinden kann, so zeigt sich gleich, daß einen Grund hiervon die schon im ersten Theile dieses Buches erwähnten Erscheinungen der Isomerie, Metamerie und Polymerie abgeben. Es mögen den dort gegebenen Beispielen noch diese folgen:

Rohrzucker		$C_{12}H_{10}O_{10}$ für Isomerie.
Stärkemehl		
Gummi		
Pflanzenfaser		
Buttersaures Aethyloxyd	$C_8H_7O_3 + C_4H_5O$	$= C_{12}H_{12}O_4$ für Metamerie.
Ameisensaures Amyloxyd	$C_2HO_3 + C_{10}H_{11}O$	
Valeriansaures Methyloxyd	$C_{10}H_9O_3 + C_2H_3O$	
Capronsäurehydrat	$C_{12}H_{11}O_3 + HO$	
Ameisensaures Methyloxyd	$C_2HO_3 + C_2H_3O$	$= C_4H_4O_4$ für Polymerie.
Essigsäurehydrat	$C_4H_3O_3 + HO$	

Ein anderer Grund liegt in dem verschiedenen Quantitätsverhältniß, in welchem bei gleicher Menge des einen Bestandtheils sich die übrigen zu diesem oder auch unter einander befinden, wie aus den Formeln für

	Melissinsäure	$C_{60}H_{60}O_4$
	Caprinsäure	$C_{20}H_{20}O_4$
	Buttersäure	$C_8H_0O_4$ u. s. w.
oder	Benzoesäure	$C_{14}H_6O_4$
	Zimmtsäure	$C_{18}H_8O_4$ u. s. w.

ersichtlich ist.

So wie sich hier das complicirtere Atomenverhältniß als Grund der Verschiedenartigkeit zu erkennen gibt, so weist dort der Metamerismus darauf hin, daß es nicht weniger das Verschiedene in der Gruppirungsweise ist, welche eine Vermehrung der Anzahl der organischen Körper und deren Unterscheidung von den unorganischen veranlaßt. Den größten Zuwachs erhält jedoch die Zahl der organischen Verbindungen durch die chemische Einwirkung gewisser Agentien auf dieselben; denn die zersetzende Einwirkung vieler Körper ist auch zugleich immer eine Ursache der Erzeugung neuer Verbindungen. Direkte Zuführung der vier Elemente organischer Körper ist ohne gleichzeitige Entfernung eines der anwesenden Bestandtheile in sehr wenigen Fällen möglich; entweder veranlassen die unorganischen Substanzen bei den organischen Körpern die Erzeugung

von Isomerien und Polymerien, oder sie verbinden sich einfach damit, oder sie bewirken Zersetzung.

Radikaltheorie. Es ist erwähnt worden, daß die stöchiometrischen Gesetze auch für die organischen Verbindungen dieselbe Geltung haben, wie für die unorganischen. Geht man nun von dem Grundsatze aus, daß dann auch beide Naturen den allgemeinen Charakter in der Zusammensetzungsweise einhalten werden, und vergleicht von diesem Gesichtspunkte aus, z. B. die Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Kali und der Essigsäure mit derselben Basis, so gewahrt man leicht eine bedeutende Uebereinstimmung beider Salze, wenn man nur in der Essigsäure $C_4H_3O_3$ die C_4H_3 als gleichwerthig mit dem S der SO_3 betrachten will, so daß also der Atomencomplex von C_4H_3 sich in der Essigsäure wie ein einfacher Körper verhielte. Und in der That, die organische Natur scheint diesen Weg gewählt zu haben, um sich gleichsam behufs der Erzeugung ihrer vielfachen Produkte das nothwendige Grundmaterial zu verschaffen. Wie bei der Essigsäure läßt sich diese Betrachtung auch auf sehr viele andere organische Säuren anwenden, und wiederum nicht nur auf diese allein, sondern auch auf die organischen Oxyde, die sich als salzfähige Basen erweisen. Aethyloxyd C_4H_5O wird zu $(C_4H_5) + O$, und essigsaures Aethyloxyd $(C_4H_5)\,O + (C_4H_3)\,O_3$ hat nun nach dieser Betrachtungsweise mit schwefelsaurem Kali $KO + SO_3$ nicht mehr viel Unähnliches, was noch mehr schwindet, wenn man (C_4H_3) mit dem Symbol Ac (Acetum) und (C_4H_5) mit Ae (Aethyl) bezeichnet: AeO, AcO_3 und KO, SO_3.

Diese Atomencomplexe, welche man also als die Stelle von einfachen Grundstoffen vertretend sich vorstellt, nennt man *zusammengesetzte Radicale*, im Gegensatz zu den Elementen der unorganischen Natur, welche deßhalb auch den Namen der einfachen Radicale führen.

Diese Betrachtungsweise wird durch das Verhalten des Cyans vollständig gerechtfertigt, welches, obgleich es ein aus C_2N zusammengesetzter Körper ist, in seinem Verhalten doch ganz die Rolle eines einfachen Körpers übernimmt und mit den Haloïden die allergrößte Aehnlichkeit hat. Die Isolirung solcher organischen Radicale ist freilich erst in wenigen Fällen geglückt; *Kakodyl*, *Methyl*, *Aethyl*, *Amyl*, *Stibäthyl*, *Stibmethyl*, *Valyl* sind ihre Namen. Haupterforderniß eines ächten Radicals ist, daß es sich von einer Verbindung in die andere unzersetzt übertragen läßt.

Theoretische Betrachtungen, die auf die Existenz jener Radicale basiren, haben einstweilen die Namen mancher noch nicht abgeschiedenen derartigen Atomengruppen eingeführt, was, außerdem, daß es das Verständniß der atomenreichen Verbindungen erleichtert, mit demselben Rechte geschehen konnte, als bei dem Ammonium und dem Fluor, die man auch nur in den Verbindungen kennen gelernt hat. So nennt man z. B. das in der Ameisensäure (Formylsäure) vermuthete Radical: *Formyl*.

Man unterscheidet nach der Zahl der anwesenden Elemente 1) *singuläre*

Radicale, worin ein Doppelatom Kohlenstoff, wie in der Oxalsäure $C_2\,O_3$ enthalten ist; 2) binäre Radicale, die entweder aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen und dann mit der Endsilbe yl bezeichnet werden, z. B. Formyl $C_2\,H$, Methyl $C_2\,H_3$, oder Kohlenstoff und Stickstoff enthalten und dann die Endsilbe an bekommen, wie Cyan $C_2\,N$; 3) ternäre Radicale, die, wenn sie aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehen, gewöhnlich die Endung én erhalten. Es gibt aber auch hieher gehörige Radicale, die neben Kohlenstoff und Wasserstoff als wesentlichen Bestandtheil ein Metall einschließen, wie z. B. obengenanntes Kakodyl C_4H_6As.

Das Verhalten der Radicale in ihren Verbindungen stimmt entweder mehr mit den nichtmetallischen oder mehr mit den metallischen Elementen der unorganischen Verbindungen überein, weßhalb man sie auch in elektropositive und elektronegative eintheilen kann; ersterer Art lassen sich das Ammonium, das Kakodyl, letzterer Art das Cyan anführen.

Die Substitutionstheorie. Durch die Einwirkung der Haloïde auf viele organische Körper lernte man eine große Anzahl von Verbindungen kennen, in welchen in der Regel an die Stelle des ganzen oder theilweisen Wasserstoffgehalts der ursprünglichen Substanz eine äquivalente Menge von Chlor, Brom, Jod getreten war, ohne daß dadurch der Charakter und die Form der anfänglichen Verbindung eine wesentliche Veränderung erlitten hatten. Nur die Natur der basischen Verbindungen bleibt nicht ganz dieselbe, denn diese verlieren an Basicität durch die Chlorvertretung. Nicht nur diesen einfachen Elementen ist diese Ersetzungsfähigkeit eigen, sondern auch Verbindungen, wie Amid NH_2 und Untersalpetersäure NO_4, ohne daß z. B. durch die Substitution dieser letztern die basische Natur des angegriffenen Körpers vernichtet würde. Dieser Austausch des elektropositiven Wasserstoffs gegen so stark elektronegative Elemente und Verbindungen steht mit den Prinzipien der elektrochemischen Theorie in vollständigstem Widerspruch. Dumas stellte daher die Ansicht auf, daß die organischen Verbindungen, in denen sich eine gleiche Anzahl auf gleiche Weise verbundener Aequivalente vorfinde, auch gleiche Grundeigenschaften, gleichen Typus besitzen und in dieser Uebereinstimmung nicht alterirt werden, wenn auch irgend ein Element durch ein ihm ganz unähnliches, oder selbst durch eine Verbindung, vertreten wird. Dabei soll also nicht die ursprüngliche Eigenschaft des einfachen Grundstoffs, sondern die Stelle, der Ort, welchen er in dem organischen Atomencomplex einnimmt, das Wesen dieses letztern ausmachen. Diese Theorie ist unter dem Namen Substitutions-, Typen- oder metaleptische Theorie bekannt.

Im Gefühl des Unzureichenden dieser Ansicht sind für obige, allerdings höchst merkwürdige Erscheinungen andere Erklärungsweisen versucht worden, und hat unter diesen namentlich die sich an die Theorie Dumas' anlehnende sogenannte Kerntheorie Laurent's hier und da Anklang gefunden. Nach

dieser sind Kohlenstoff und Wasserstoff in verschiedenen Verhältnissen so zusammengetreten, daß daraus Verbindungen von bestimmter mathematischer Figur resultirten, welche, da in ihnen der Wasserstoff Aequivalent für Aequivalent durch andere Körper ohne Verletzung jener ursprünglichen Figur ersetzt werden kann, den Namen Kerne, Stammkerne erhielten. Durch die Ersetzung entstehen die abgeleiteten oder Neben-Kerne mit dem Typus des Stammkerns; durch die Entziehung eines oder mehrerer Aequivalente ohne Ersetzung bilden sich Kerne anderer Form. Den Umstand, daß man in den Radicalen und in den durch Substitution entstandenen Körpern Salzbilder und Metalle nur dann erst durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen kann, wenn die eigenthümliche Atomgruppirung zerstört ist, erklärt die Kerntheorie dahin, daß hiervon die Verbindungsart der Stammkerne und abgeleiteten Kerne die Ursache sei, daß nur die durch äußere Anlagerung mitverbundenen Stoffe auf dem üblichen Wege entdeckt werden könnten.

Berzelius, welcher als Gegner der Substitutionstheorie die Ansicht vertheidigte, daß die organischen Radicale unveränderliche Atomengruppen seien, machte auf das Verhalten derjenigen Verbindungen aufmerksam, in welchen ein sauerstoffhaltiger Körper, vorzugsweise eine Säure, mit einem andern Körper in der Art vereinigt ist, daß dadurch die weitere Verbindungsfähigkeit der Säure mit einer Basis nicht aufgehoben, überhaupt der allgemeine Charakter der Sauerstoffverbindung nicht sehr verändert ist. Berzelius führte für diese Verbindungsweise die Bezeichnung Paarung ein und nannte den hinzugetretenen, sich passiv verhaltenden Körper den Paarling. Das Bestreben, gepaarte Verbindungen einzugehen, ist namentlich der Schwefelsäure und einigen andern unorganischen Säuren eigen, während die als Paarlinge auftretenden Körper in der Regel organischer Abkunft sind. Diese Paarungserscheinungen, welche der Lehre von den zusammengesetzten Radicalen im Wege stehen, veranlaßten Berzelius, die Lehre von den Paarlingen auf die Substitutionsprodukte zu übertragen, und, indem er z. B. die Essigsäure $C_4H_3O_3 + HO$ als eine mit Methyl gepaarte Oxalsäure $C_2H_3 + C_2O_3 + HO$ ansah, das durch die Einwirkung von Chlor auf diese Säure hervorgegangene Substitutionsprodukt, die Chloressigsäure $C_4Cl_3O_3 + HO$ als eine mit Kohlensesquichlorid C_2Cl_3 gepaarte Oxalsäure $C_2Cl_3 + C_2O_3 + HO$ zu betrachten.

Diese verschiedenen einander sich bekämpfenden Theorien hat Kolbe in neuester Zeit auf eine geistreiche Weise zu verbinden gesucht, indem er, die Substitution innerhalb der organischen Radikale zugebend, diese als veränderliche Atomengruppen bezeichnete, in welchen sich Kohlenstoff, Metalle, Schwefel u. a., die den Angriffen des Sauerstoffs, Chlors ꝛc. ausgesetzt sind, mit verschiedenen Atomencomplexen zu gepaarten Radicalen vereinigt haben. Die Schreibweise der rationellen Formel für die Benzoylverbindungen ist z. B. hiernach folgende:

Benzoyl . . . . $C_{14}H_5 = (C_{12}H_5)^\frown C_2$

Benzoylsäure . . $HO + C_{14}H_5O_3 = HO + (C_{12}H_5)^\frown C_2, O_3$

Binitrobenzoylsäure $HO + C_{14}\left\{\begin{matrix}H_3\\2\,NO_4\end{matrix}\right. O_3 = HO + \left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2\,NO_4\end{matrix}\right.\right)^\frown C_2O_3.$

Laurent und Gerhardt sind, bei ihren theoretischen Betrachtungen über die Constitution und Bildungsweise der organischen Körper, zuerst auf eine hin und wieder stattfindende Analogie in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften aufmerksam geworden, was zu der Zusammenstellung von Reihen Veranlassung gewesen ist, in welchen das mittlere Glied von dem vorhergehenden und dem folgenden durch ein bestimmtes minus oder plus seiner Bestandtheile — zumeist nach dem allgemeinen Ausdruck n (C_2H_2) — unterschieden ist. Hierher gehört die große Reihe der später aufgeführten fetten Säuren, der Alkohole, mancher Kohlenwasserstoffe u. s. w. Diese Reihen haben die Bezeichnung „homologe Reihen" erhalten.

Die vorangehenden Andeutungen über die Existenz organischer Radicale und die Paarungsvorgänge werden genügen, um der Ansicht beitreten zu können, daß sehr viele organische Körper, namentlich die von complicirterem Mischungsverhältniß ihrer Bestandtheile, gepaarte Radicale einschließende Verbindungen sind, deren eine Hälfte die sauren oder basischen Eigenschaften mit herübergenommen, oder indem ihr selbst nicht eine dieser Eigenschaften zukam, mit dem Paarling die Entstehung einer indifferenten Verbindung veranlaßt hat. (Man unterscheidet auch in der organischen Chemie Säuren, Basen und indifferente Körper.)

Wegen ihres hohen Vereinigungsstrebens treten die organischen Radicale nicht im unverbundenen Zustande auf; sie gestatten auch nicht auf dem einfachen Wege, wie das bei den anorganischen Verbindungen der Fall ist, ihre Abscheidung, sondern kommen dann durch diese gewaltsame Erschütterung in ihrer Gruppirung verändert, als ganz neue Produkte zum Vorschein. Deßhalb ist die Isolirung auch nur weniger Radicale bis jetzt gelungen, und es fragt sich selbst bei einigen von diesen, ob sie auch wirklich diejenigen Radikale repräsentiren, die in der Verbindung enthalten sind, oder ob sie nicht vielmehr nur als Isomerien derselben betrachtet werden müssen.

Analyse organischer Verbindungen. Der Weg zur Untersuchung eines organischen Körpers kann, wie bei den unorganischen Verbindungen, ein zweifacher sein, nämlich die Prüfung auf qualitativem und auf quantitativem Wege. Diese aber sind nicht dieselben, wie dort; die Trennung der Bestandtheile durch chemisch wirkende Agentien ist wegen der leichten Zersetzbarkeit der organischen Stoffe nur in wenigen Fällen möglich; meist kann nur aus dem Verhalten gegen diese Reagentien ein Schluß gezogen werden, und oft nur von so allgemeiner Natur, daß dadurch wenig gewonnen ist. Es bleibt daher nur als bestes Auskunftsmittel über die Zusammensetzung

organischer Verbindungen die quantitative Bestimmung ihrer entfernteren Bestandtheile übrig, um alsdann aus dem Verhalten gegen gewisse Reagentien, aus den Zersetzungserscheinungen, und nach vorhandenen Analogieen die Natur der nähern Bestandtheile zu erschließen. In der auflösenden Kraft des Wassers, des Alkohols, des Aethers und einiger andern Flüssigkeiten ist ein Mittel gegeben, organische Gemenge zu sondern, was sich aber auch in vielen Fällen durch die entgegengesetzte Wirkung jener liquiden Substanzen erreichen läßt, wenn z. B. ein Körper, der in Alkohohl unauflöslich ist, auf Zusatz desselben ausgeschieden wird. Die Verdrängung eines Körpers aus einer Flüssigkeit dadurch, daß man in dieser einen andern, chemisch nicht einwirkenden auflöst, ist diesem Verhalten ähnlich und ebenfalls häufig angewendet. Die so isolirte und gereinigte Verbindung wird dann am besten vermittelst der organischen Elementaranalyse auf ihre Natur untersucht. Indessen ist es doch nothwendig, dieser in zweifelhaften Fällen eine qualitative Untersuchung der Elementarbestandtheile vorausgehen zu lassen, weil die Anwesenheit gewisser Grundstoffe die Methode der quantitativen Analyse oft sehr modificirt.

Qualitative Prüfung der Elementarbestandtheile. Die Untersuchung auf Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff ist nicht nöthig, da der erste von diesen in jeder organischen Verbindung anwesend ist und von der Gegenwart oder Abwesenheit der beiden andern die analytische Methode nicht modificirt wird.

Der Nachweis für den Stickstoff geschieht, falls er sich beim Verbrennen des Körpers nicht schon durch den sehr unangenehmen Geruch nach brennenden Federn zu erkennen gibt, entweder dadurch, daß man die fragliche Substanz mit Natronkalk in einem Glasrohr erhitzt und hierdurch bei Gegenwart von Stickstoff Ammoniak erhält, dessen Reactionen aus dem unorganischen Theile bekannt sind, oder daß man ein wenig des organischen Körpers mit Kalium erhitzt, dann in Wasser löst, etwas einer Eisenoxyd enthaltenden Lösung von Eisenvitriol und darauf Salzsäure zusetzt, wodurch, wenn Stickstoff vorhanden ist, in Folge der Bildung von Cyaneisenverbindungen sich eine blaue Färbung einstellen muß.

Die Untersuchung auf Schwefel geschieht durch die Ueberführung desselben in die durch Barryterde leicht nachweisliche Schwefelsäure mittelst Zusammenschmelzen der organischen Substanz mit Salpeter und Soda, oder durch Behandlung derselben mit chlorsaurem Kali oder rauchender Salpetersäure. Die Ueberführung des Schwefels in Schwefelkalium durch Digeriren der organischen Materie mit concentrirter Kalilauge und die Entwickelung von Schwefelwasserstoff daraus auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ist ebenfalls ein bequemes Entdeckungsmittel.

Phosphor läßt sich durch seine Umwandlung in Phosphorsäure leicht auffinden, wenn der organische Körper mit Salpeter und Soda zusammenge-

schmolzen oder, wie beim Schwefel angeführt, mit rauchender Salpetersäure erwärmt wird.

Die Entdeckung von Chlor, Brom, Jod und Metallen ist auf dieselbe Art wie in deren unorganischen Verbindungen zu bewirken, oft aber nur erst nach Vernichtung der organischen Verbindung, da, wie schon oben erwähnt wurde, die Anwesenheit mancher Körper innerhalb der Radicale den gewöhnlichen Reagentien gegenüber verdeckt bleibt.

Die quantitative Elementaranalyse. Als Begründer der Elementaranalyse organischer Verbindungen ist Lavoisier (1784—1789) anzusehen; Gay-Lussac und Thénard (1810) erhitzten dieselben zuerst mit dem den Sauerstoff in höherer Temperatur leicht abgebenden chlorsauren Kali, später (1815) fand Gay-Lussac das Kupferoxyd hierzu noch brauchbarer und Berzelius lehrte das bis dahin dem Volumen nach bestimmte Kohlensäuregas und den Wasserstoffgehalt des nur stets indirect bestimmten, bei der Verbrennung auftretenden Wassers direct seinem Gewichte nach zu erhalten, indem er ersteres von einer gewogenen Menge Kali, letzteres von gewogenem Chlorcalcium absorbiren ließ. Liebig, vom Jahre 1823 an mit dem Studium der Elementaranalyse beschäftigt, gab derselben 1830 diejenige Methode, welche durch ihre Leichtigkeit der Ausführung und die Genauigkeit der Resultate bis heute in verdienter Geltung geblieben ist. Doch haben sich in den letzten Jahren einige Modificationen der ältern Bahn gebrochen, welche, mit ihren Vorzügen von vielen Chemikern adoptirt, neben jener sich erhalten haben. Es ist hier nicht der Ort, diese Methoden einzeln anzuführen, es genüge, nur das Nothwendigste zum Verständniß der Ausführung einer Elementaranalyse hier zu erwähnen.

Die von aller Feuchtigkeit durch Trocknen wohl befreite, und im reinsten Zustande sich befindende organische Substanz wird nach sorgfältigem Abwägen, innig gemengt mit frisch ausgeglühtem Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd, in eine schwer schmelzbare, an ihrem einen Ende, wie auf folgender Seite Fig. 51 zeigt, vor der Glasbläserlampe ausgezogene, circa zwei Fuß lange Glasröhre eingefüllt; oder besser, es wird die Mischung vermittelst eines langen, korkzieherförmig (einmal) gewundenen Eisendrahts erst in der gehörig trocken gemachten Röhre selbst vorgenommen und diese dann nach Anfügung zunächst eines Chlorcalcium enthaltenden Röhrchens (Fig. 52 und 53), sodann des mittelst Kautschukverbindung angebrachten sogenannten Liebig'schen Kugelapparats (Fig. 54), der mit reiner Kalilauge bis an a b gefüllt ist, in einen von Eisenblech gefertigten Verbrennungsofen (Fig. 55) bis zum Rothglühen erhitzt. Die hinterste und vorderste Schicht der Füllung darf nur reines Metalloxyd enthalten und in der Verbrennungsröhre muß eine Gasse für die sich entwickelnden Dämpfe und Gase bleiben, was sich leicht erreichen läßt, wenn die Röhre nach dem Füllen in horizontaler Richtung vorsichtig aufgestoßen wird. Aus der Fig. 56 wird die Zusammenstellung des Apparats erkennbar sein; a a' ist der Ofen,

Fig. 51.



Fig. 52.



Fig. 53.

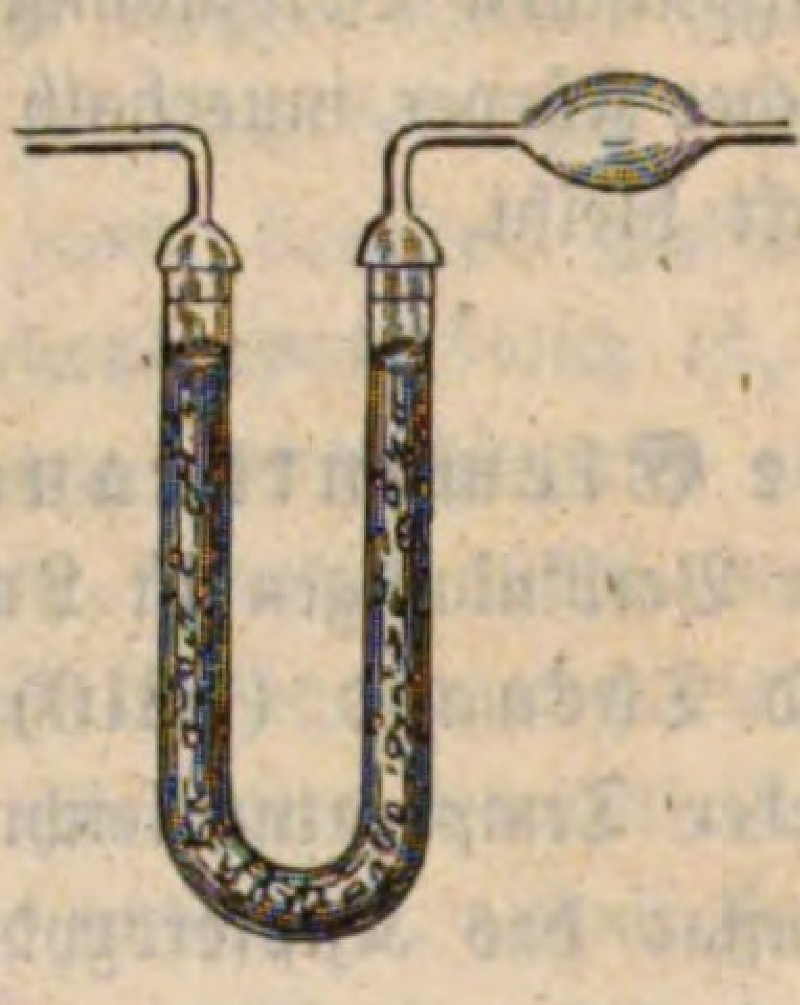


Fig. 54.

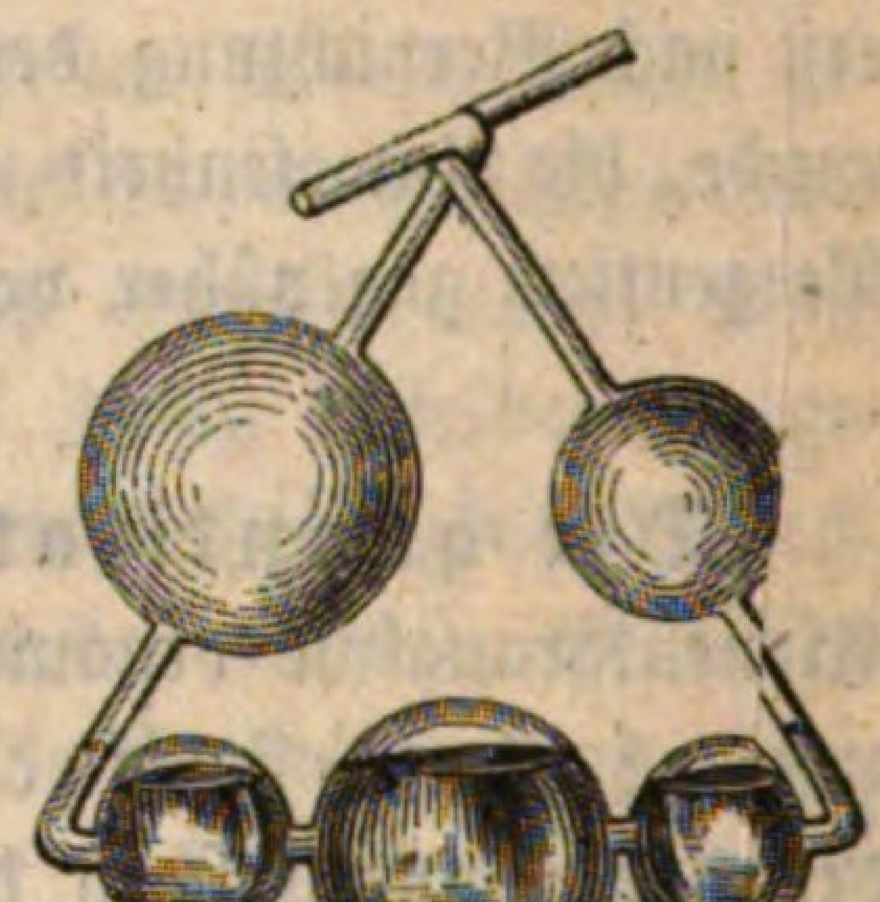


Fig. 55.

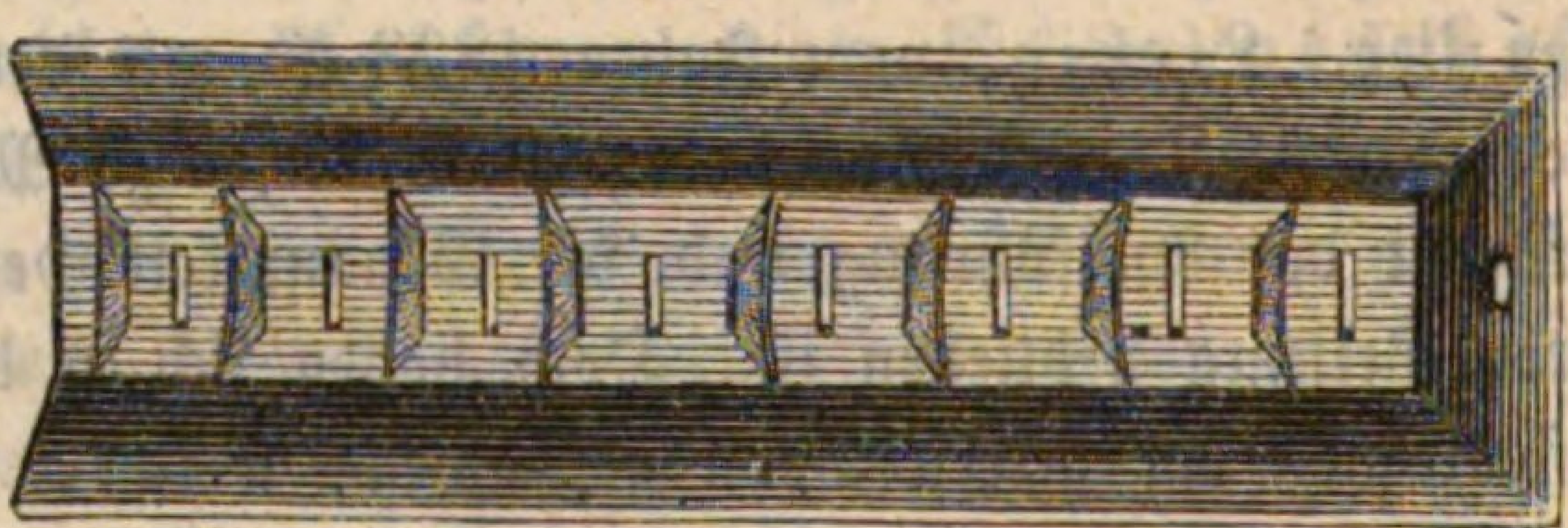
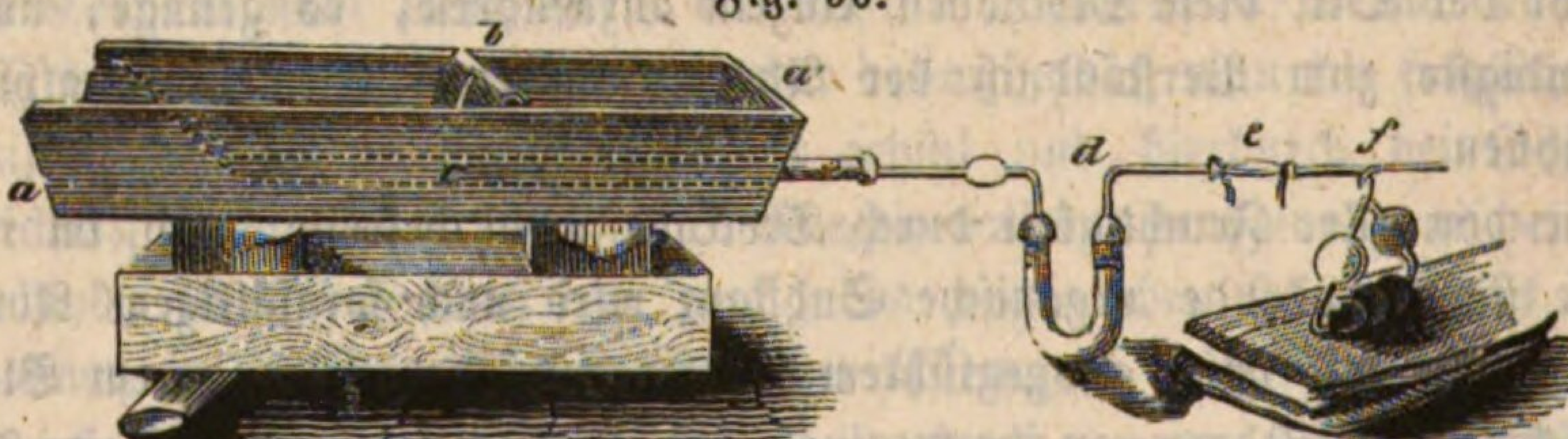


Fig. 56.



c das Verbrennungsrohr, b ein Schirm von Eisenblech, der mit einen der Dicke der Röhre angemessenen Ausschnitt versehen ist, und dazu dient, die Wirkung der zunächst bei a' aufgelegten glühenden Kohlen auf die nur im mittleren Röhrentheil befindliche, zu untersuchende Substanz zu mäßigen. Ist der vordere Theil der Röhre glühend, so erhitzt man auch das hintere Ende derselben und schreitet damit langsam nach vorn weiter, bis zuletzt Alles sich in guter Rothgluth befindet. d ist eine mit Chlorcalcium vermittelst eines sehr gut schließenden und vollständig trocknen Korks an c angefügte Röhre; e ist die Kautschukverbindung und f der Kaliapparat. Während des Verbrennungsprozesses ist die Stellung des Kaliapparats eine etwas geneigte und durch den aus der Verbrennungsröhre herkommenden Gasstrom die Flüssigkeit nicht mehr in beiden Schenkeln im Niveau, wie Fig. 57 verdeutlicht. Ein festes Kalistück, welches, in eine Röhre eingeschlossen, an f noch angefügt werden kann,

Fig. 57.



absorbirt den etwa vom Gasstrom mit fortgerissenen Wasserdampf und die nicht von der flüssigen Lauge aufgenommene Kohlensäure.

Nächst der sorgfältigen Mischung der Substanz mit dem Oxyde ist die Leitung der Verbrennung, die nur eine ganz allmälig fortschreitende sein darf, die schwierigere Aufgabe der Analyse und kann nur durch die Uebung selbst erlernt werden. Der von der Zerlegung des beigemengten Materials herrührende Sauerstoff verwandelt allen Kohlenstoff der Substanz in Kohlensäure und allen Wasserstoff in Wasser; von diesem wird das letztere vom Chlorcalcium, jene von der Kaliflüssigkeit vollständig aufgenommen, so daß eine genaue Wägung Statt finden und aus beider Apparate Gewichtszunahme der Gehalt der Substanz an Kohlenstoff und Wasserstoff durch einfache Rechnung erkannt werden kann. Der Sauerstoff ist direct nicht zu bestimmen, sondern kann nur aus dem Verluste berechnet werden.

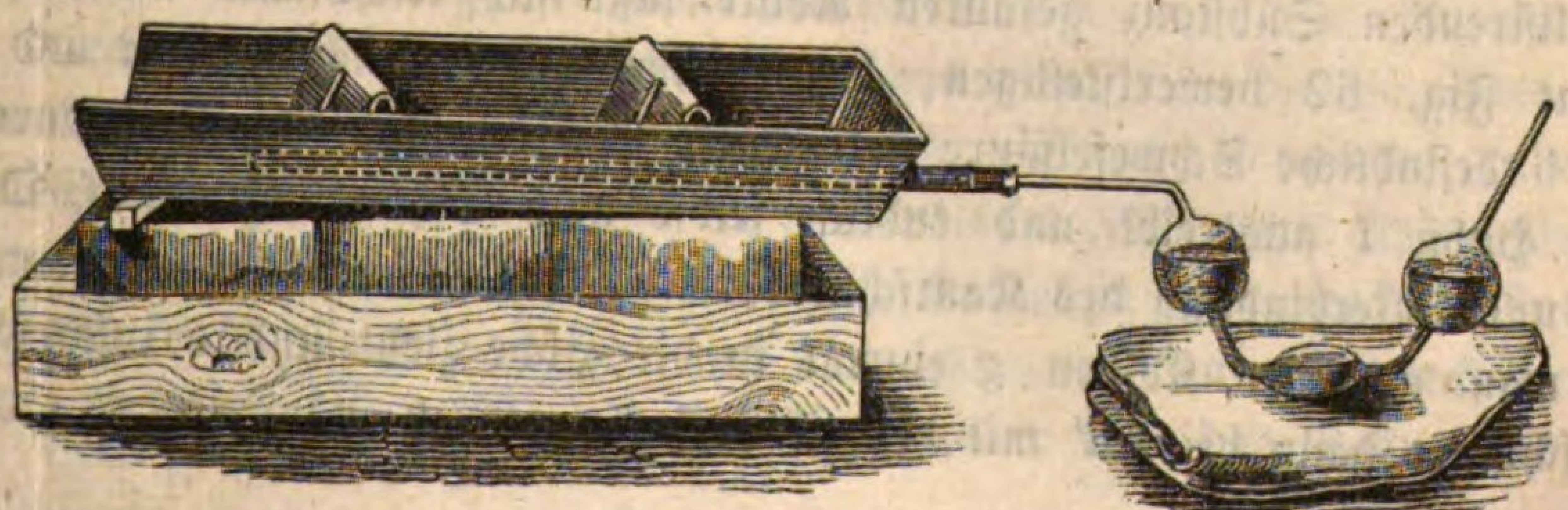
Hat man flüchtige Flüssigkeiten zu analysiren, so bringt man diese innerhalb eines dünnwandigen, aus einem Stück Glasröhre gefertigten und nach dem Füllen zugeschmolzenen Kölbchens von nebenstehender Fig. 58, das beim Erwärmen durch Ausdehnung der Flüssigkeit zersprengt wird und seinen sich in Dampf verwandelnden Inhalt dem Metalloxyde darbietet.

Fig. 58.



Ist die zu untersuchende Verbindung stickstoffhaltig, so ist zu dessen Bestimmung eine besondere Verbrennung nothwendig. Die dazu üblichen Methoden liefern den Stickstoff entweder mit Wasserstoff verbunden als Ammoniak oder in Gasform. Die erstere Art der Bestimmung ist von Will und Varrentrapp angegeben worden und besteht darin, daß die mit einer reichlichen Menge von Natronkalk (erhalten durch Eindampfen und Glühen von Kalkpulver mit kaustischer Natronlauge) in einer Verbrennungsröhre bis zum Glühen erhitzte Substanz allen Stickstoff in der Form von Ammoniak austreten läßt, welches in einem mit Salzsäure gefüllten, aus beistehender Fig. 59 erkennbaren Apparate aufgefangen wird, um

Fig. 59.



nach beendigter Operation das gebildete Chlorammonium durch Zusatz von Platinchloridlösung in Chlorplatinammonium zu verwandeln, aus dessen bekannter Zusammensetzung sich dann der Gehalt an Stickstoff leicht berechnen läßt. Diese Methode ist übrigens nur dann anwendbar, wenn in der organischen Substanz keine Sauerstoffverbindung des Stickstoffs enthalten ist. Ist dieses aber der Fall, so muß eine der Methoden der gasförmigen Stickstoffbestimmung ausgeführt werden, wie sie von Dumas, Liebig und Bunsen gelehrt worden sind.

Die Methode Bunsen's ist mit großer Schärfe des Resultats eben so wohl bei sehr stickstoffreichen, wie auch bei denjenigen Verbindungen anzuwenden, welche den Stickstoff im oxydirten Zustande enthalten. Man bringt 3 bis 5 Centigramme des zu analysirenden Körpers, die nicht einmal mit Genauigkeit abgewogen zu sein brauchen, zusammen mit 5 Grmm. trockenem Kupferoxyd und einer kleinen Menge reducirter Kupferdrehspähne in eine vor der Glasbläserlampe, wie Fig. 60 zeigt, ausgezogene, an ihren Enden im Glase verdickte und nach der vollständigen Austreibung der Luft mittelst Wasserstoffgas hermetisch geschlossene Röhre vom schwerschmelzbarsten Glase, die, damit in der hohen Temperatur kein Ausblasen des erweichenden Glases möglich ist, in eine mit Gypsbrei angefüllte, aus zwei gleichen Hälften bestehende schmiedeeiserne Form (Fig. 61) gelegt und nach dem

Fig. 60.

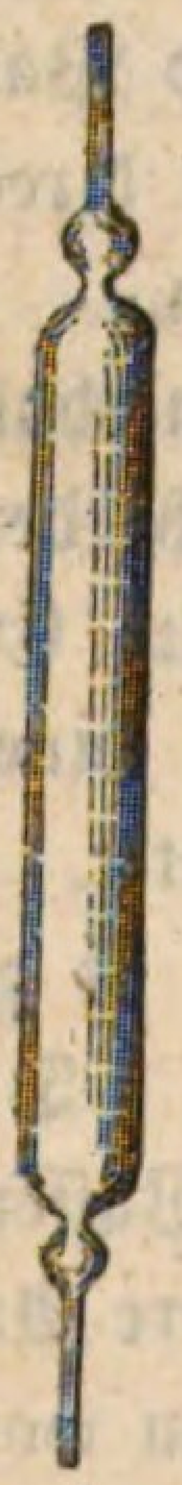
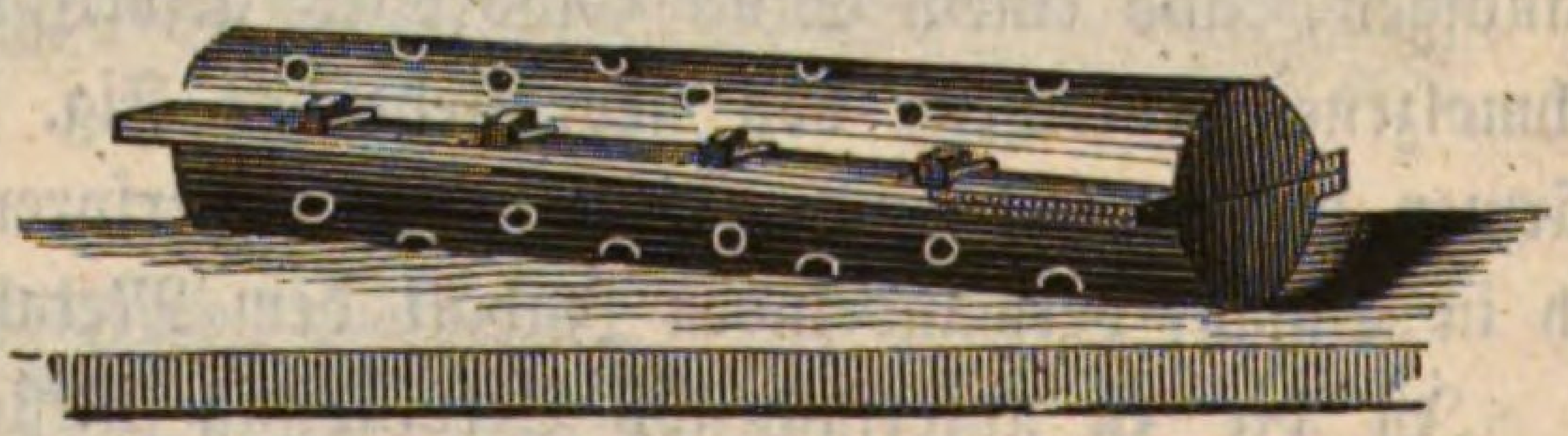
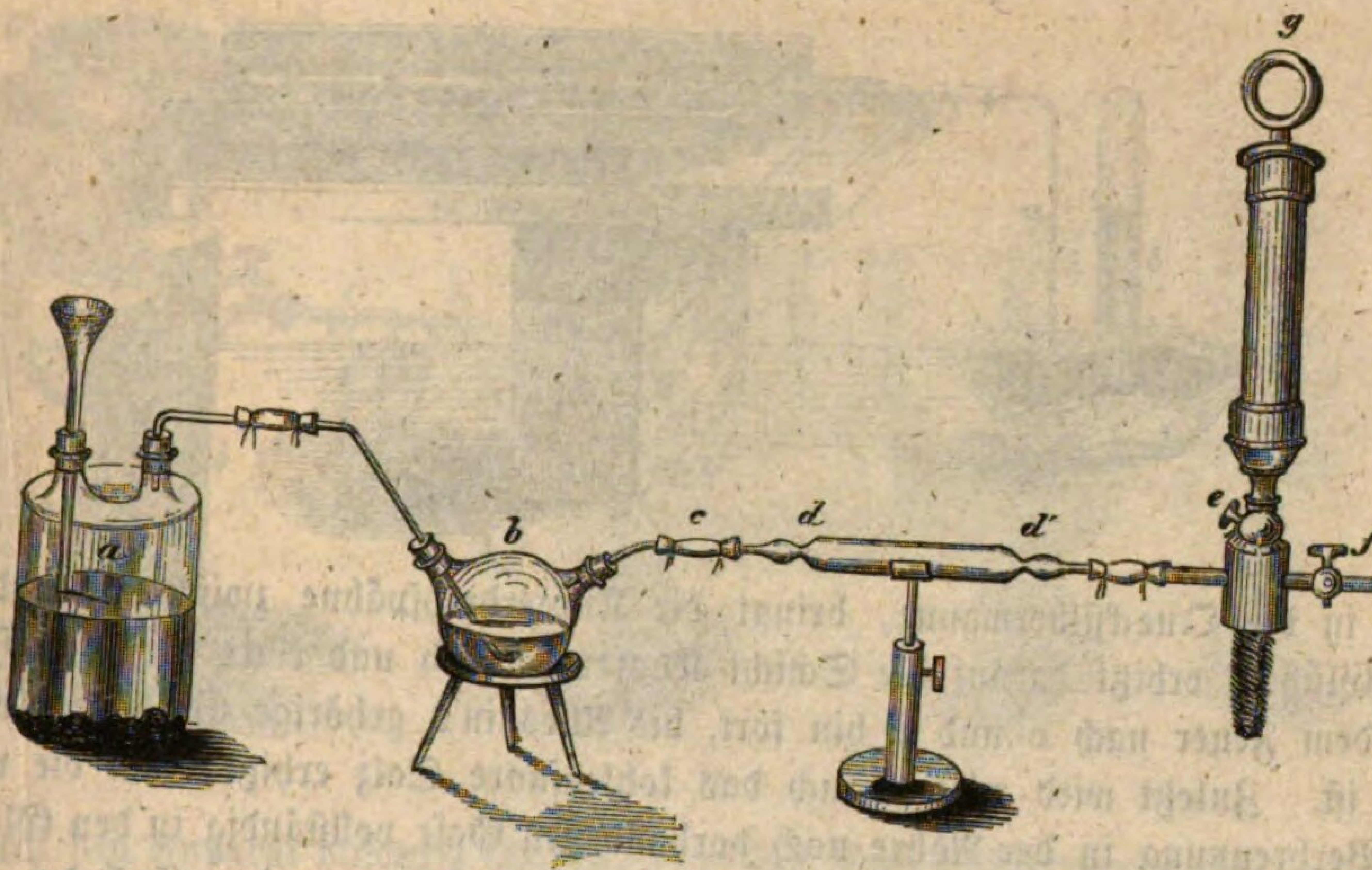


Fig. 61.



Trocknen erhitzt wird. Nachdem die Röhre so eine Stunde lang der dunkeln Rothglühhitze ausgesetzt gewesen war, wird nach dem Erkalten ihr gasförmiger Inhalt durch Abbrechen der Spitze unter Quecksilber in eine graduirte Röhre entleert, durch Ablesen der Gasvolumina jetzt und nach Entziehung der Kohlensäure vermittelst einer in den Cylinder eingeführten feuchten Kalikugel das Verhältniß des Stickstoffs zur Kohlensäure gefunden und hieraus die Zahl der Kohlen- und Stickstoffäquivalente berechnet, wobei zu berücksichtigen ist, daß ein Volum Kohlensäure $\frac{1}{2}$ Volum (Aequivalent) Kohlenstoff enthält, ein Volumen Stickstoff aber einem halben Aequivalent entspricht. — Die Vertreibung der Stickstoff enthaltenden Luft aus der mit der zu analisirenden Substanz gefüllten Röhre läßt sich leicht mit nachstehendem Apparat Fig. 62 bewerkstelligen, bei welchem das in a entwickelte und durch die in b befindliche Schwefelsäure getrocknete Wasserstoffgas die Luft durch den offenen Hahn f austreibt und endlich selbst nach Schließung von f, Oeffnen von e und Unterbindung des Kautschukrohrs c, theilweise wieder entfernt wird, wenn man nur den Kolben g einmal in die Höhe zieht und e rasch schließt. Man schmilzt dann bei dd' mit der Löthrohrflamme ab.

Fig. 62.



Eine nur bei stickstoffreichen Substanzen anwendbare Methode Liebig's bestimmt ebenfalls nach dem Verhältniß der bei der Verbrennung auftretenden Gasvolumen die Menge des Stickstoffs, wenn ein anderer Versuch schon den Gehalt an Kohlenstoff ergeben hat. Die Erhitzung findet hierbei wie bei der gewöhnlichen Analyse mit Kupferoxyd statt, nur wird Behufs der Reduction etwa entstandenen Stickoxyds in dem vordern Theil der Verbrennungsröhre metallisches Kupfer angebracht und das entwickelte Gasgemenge in graduirten Cylindern von ungefähr 15 Zoll Länge über Quecksilber aufgefangen. Man mißt die Gasvolumina vor und nach der Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge und betrachtet als das richtige Verhältniß der beiden Gase das Mittel aus den notirten Ablesungnn aller Röhren.

Nach einer dritten Methode wird eine ungefähr 3 Fuß lange Verbrennungsröhre (Fig. 63) in ihrem hintersten Theile bis a mit doppelt kohlensaurem Natron, bis b mit Kupferoxyd, bis c mit der, mit wenig Kupferoxyd gemengten zu untersuchenden Verbindung, bis d wieder mit Kupferoxyd und endlich bis e mit reducirten Kupferdrehspänen angefüllt und alsdann ein Gasleitungsrohr a Fig. 64 angefügt, das unter eine mit Quecksilber gefüllte graduirte Glasglocke b mündet. Die Entfernung der atmosphärischen Luft aus dem Apparate geschieht durch Entbindung der Kohlensäure aus dem kohlensauren Salze, das in dem Verbrennungsofen zuerst erhitzt wird. Dumas wendet dabei zugleich noch eine Luftpumpe an, um ein wiederholtes Füllen mit Kohlensäure zu bewirken. Nimmt bei einem vorläufigen Versuche Kalilauge das entwickelte Gas vollständig auf, so ist alle Luft entfernt und man setzt nun einen mit Quecksilber und ein wenig Kaliflüssigkeit gefüllten graduirten Cylinder über das Gasentbindungs-

Fig. 63.

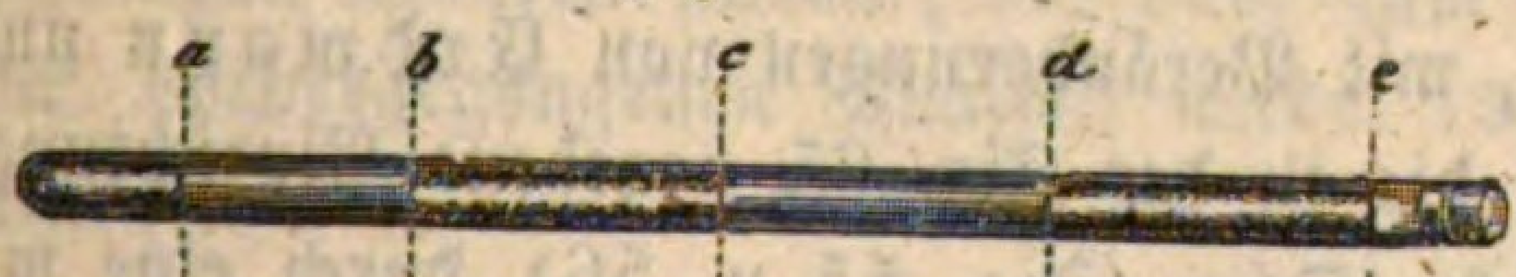
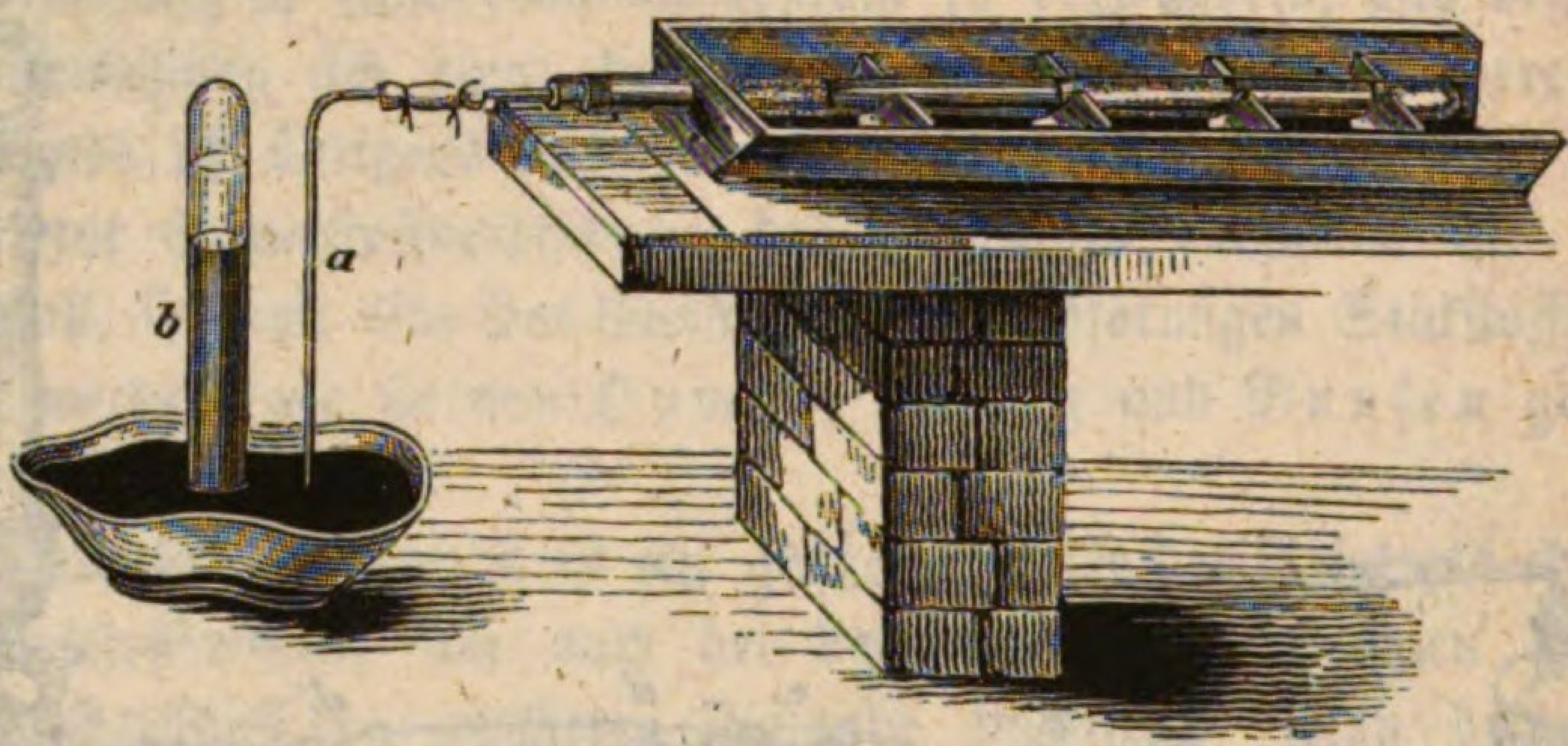


Fig. 64.



rohr in die Quecksilberwanne, bringt die Kupferdrehspähne zwischen d und e in's Glühen, erhitzt darauf die Schicht Kupferoxyd ab und rückt ganz langsam mit dem Feuer nach c und d hin fort, bis Alles in's gehörige Glühen gekommen ist. Zuletzt wird wieder auch das kohlensaure Salz erhitzt, um die von der Verbrennung in der Röhre noch vorhandenen Gase vollständig in den Glascylinder auszutreiben. Ist dieses geschehen, so versetzt man den Cylinder, in welchem das Kali alle Kohlensäure absorbirt hat, in Wasser und mißt das Gasvolumen. *)

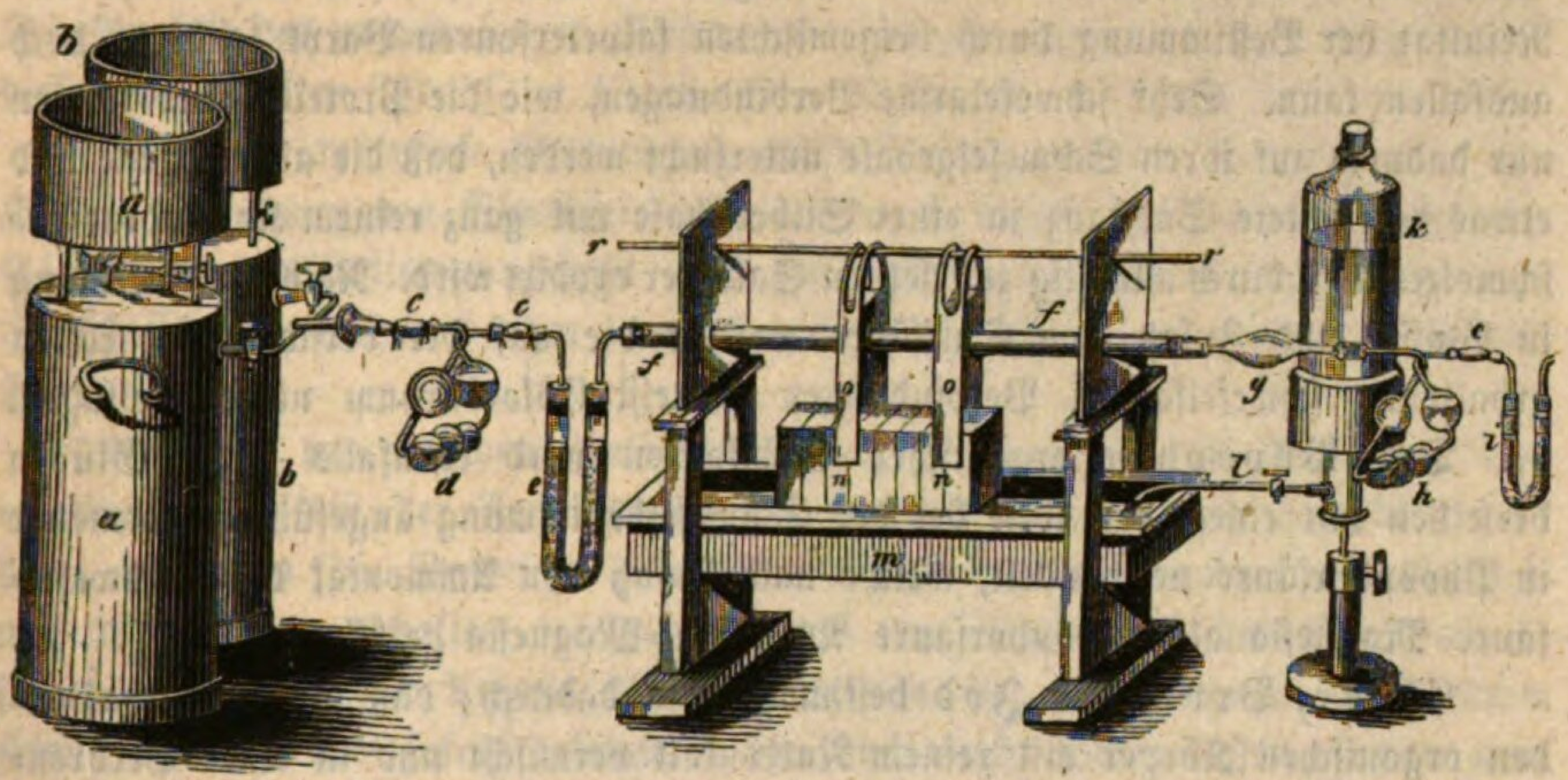
Zum Zweck der vollständigen Verbrennung der besonders an Kohlenstoff reichen Verbindungen bringt man in das hintere ausgezogene Ende der Verbrennungsröhre einige Stückchen geschmolzenes chlorsaures Kali, das, indem es erst ganz am Schluß der Operation der hohen Temperatur ausgesetzt wird, durch seine Sauerstoffabgabe die noch unverbrannten Kohlentheilchen in Kohlensäure überführt. Man hat deßhalb auch in neuerer Zeit dem Verbrennungsapparat für organische Substanzen eine solche Einrichtung gegeben, daß die mit Kupferoxyd gemischte Verbindung in einem Strome von reinem Sauerstoffgase vorgenommen wird, welches von einem Gasometer her die an beiden Enden offene und durch wohlschließende Korke mit den übrigen Theilen des etwas complicirten Apparats verbundene Verbrennungsröhre langsam durchströmt. Nach der Angabe von Heß, mit Veränderungen von Erdmann und Marchand hat ein solcher Apparat die in der Fig. 65 gegebene Einrichtung, in welcher der mit Holzkohlen beschickte Ofen (Fig. 55 u. 56) durch eine mit Spiritus gespeiste Lampenvorrichtung ersetzt ist. Aus den beiden Gasometern aa und bb, von denen das eine mit Sauerstoff, das andere mit Luft gefüllt ist, kann, wie die Einrichtung zeigt, das eine oder das andere seinen Inhalt

*) Die genaue Berechnung des Gewichts des Stickstoffgases aus dem beobachteten Volumen V kann nach der Formel

$$0{,}00125617 \text{ Grm. } V . \frac{1}{1 + 0{,}003665 . t} . \frac{B - e}{760}$$

worin 0,00125617 das Gewicht eines Cbc. Stickgas bei 0° C und 760 mm Barometerstand, 0,003665 den Ausdehnungscoefficienten der Gase, t die Temperatur, B die Barometerhöhe und e die Tension des Wasserdampfs bezeichnen.

Fig. 65.



durch den Apparat hindurch schicken; ccc sind Kaoutschukverbindungen, d ist ein mit Schwefelsäure gefüllter Liebig'scher Kugelapparat zum Trocknen des Gases, e eine mit Stücken von Kalihydrat gefüllte Röhre, um die Kohlensäure der Luft und den letzten Antheil von Wasserdämpfen zu absorbiren, ff ist das Verbrennungsrohr, g das Chlorcalciumrohr zur Aufnahme des gebildeten Wassers, h der Apparat zur Absorption der Kohlensäure, i eine mit Stücken von Kalihydrat gefüllte Röhre, um die aus h durch den Luftstrom mit fortgerissenen Wasserdämpfe zurückzuhalten; m ist das Spiritusreservoir, welches durch die Flasche k vermittelst der Röhre l gespeist wird und in welchem sich die Dochthalter nn befinden, deren Flamme durch die über die Eisenstange rr aufgehangenen Schornsteine oo zusammengehalten wird. Die Verbrennungsröhre muß in einer Rinne von Eisenblech liegen, weil sie sich sonst in der Glühhitze herabbiegen würde, und kann dann für mehrere Analysen benutzt werden, sowohl zur eigentlichen Verbrennung der organischen Substanz selbst in dem sehr schwachen Sauerstoffstrom, als auch zum Ausglühen des nach der Beendigung der vorhergegangenen Analyse wieder vollständig oxydirten Kupferoxyds im Luftstrom *).

Um den Schwefel organischer Verbindungen in Schwefelsäure überzuführen — in dieser Form findet die Bestimmung immer statt — wird dieselbe am besten innig gemischt mit einem Gemenge, bestehend aus 8 Theilen reinstem kohlensaurem Kali und 1 Theil chlorsaurem Kali, in einer Verbrennungsröhre unter besonderer Vorsicht bis zum schwachen Rothglühen erhitzt. Weniger gut ist die Anwendung eines Gemenges von kohlensaurem Kali und

*) Das Genauere der Ausführung der Analyse selbst findet sich Artikel „Analyse" im Supplementband zum Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler Seite 189 und in H. Rose's Handbuch der analytischen Chemie, in welchen beiden Werken die Methoden der organischen Elementaranalyse überhaupt ausführlich mitgetheilt sind.

Salpeter, weil nachher beim Niederschlagen der Schwefelsäure mit Baryt das Resultat der Bestimmung durch beigemischten salpetersauren Baryt leicht zu hoch ausfallen kann. Sehr schwefelarme Verbindungen, wie die Proteïnkörper können nur dadurch auf ihren Schwefelgehalt untersucht werden, daß die abgewogene und etwas befeuchtete Substanz in einer Silberschale mit ganz reinem Kalihydrat geschmolzen und durch allmälig zugesetzten Salpeter oxydirt wird. Nach der Auflösung in Wasser und Zusatz von Salzsäure werden die auf die verschiedenen Arten erhaltenen schwefelsauren Verbindungen mittelst Chlorbaryum niedergeschlagen.

Der Phosphor organischer Substanzen wird ebenfalls durch Glühen derselben mit einem der eben bei der Schwefelbestimmung angeführten Gemenge in Phosphorsäure verwandelt, welche nach Zusatz von Ammoniak durch schwefelsaure Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt wird.

Chlor, Brom und Jod bestimmt man dadurch, daß die sie enthaltenden organischen Körper mit reinem Natronkalk vermischt und in einer Verbrennungsröhre geglüht werden, wodurch der Salzbilder der zerstörten organischen Verbindung an das Radikal des Natronkalks tritt und durch salpetersaures Silberoxyd in unlösliches Chlorsilber übergeführt wird.

Alle in dem Vorhergehenden angegebenen Methoden haben die Bestandtheile der organischen Verbindungen in zusammengesetzte Formen, wie Kohlensäure, Wasser, Ammoniak, verwandeln gelehrt, und es ist nun ferner Aufgabe, aus diesen die wirklichen Quantitäten an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff u. s. w. durch eine höchst einfache Rechnung zu finden.

Berechnung der Analyse und Auffuchung der chemischen Formel der Verbindung. Als Beispiel für eine solche Berechnung mag die Analyse des propionsauren (metacetonsauren) Silberoxyds hier folgen.

0,0855 Grm. Substanz gaben beim Glühen 0,051 Grm. metallisches Silber, welche 64,76 Silberoxyd in 100 Theilen entsprechen; und 0,3142 Grm. derselben Substanz lieferten mit Kupferoxyd und im Sauerstoffstrom verbrannt 0,2286 Kohlensäure und 0,078 Wasser. Die Proportion 22 (Atomgewicht der Kohlensäure) zu 6 (Atomgewicht des Kohlenstoffs) wie 0,2286 Kohlensäure zu x ergibt $x = 0{,}0623$ Kohlenstoff oder $x = 19{,}83$ in 100 Theilen. Ebenso folgt aus der Proportion 9 (Atomgewicht des Wassers) zu 1 (Atomgewicht des Wasserstoffs) wie 0,078 Wasser zu x, für x der Werth von 0,0087 Wasserstoff oder $x = 2{,}76$ in 100 Theilen. Man sieht, es ist nur nöthig, den gefundenen Wassergehalt durch 9 zu dividiren, damit man die Menge des Wasserstoffs erhält. Bei der Berechnung des Kohlenstoffs aus der Kohlensäure gelangt man rascher zum Resultat, indem man die gefundene Menge der letztern mit 3 multiplicirt und das Produkt durch 11 dividirt, oder indem man dieselbe nur einfach mit 0,2727 multiplicirt, oder durch 3,666 dividirt. — Zieht man von 100 Theilen der Verbindung die Summe des procentischen Gehalts ($64{,}16 + 19{,}83 + 2{,}76 = 86{,}76$) ab, so erhält man den Procentgehalt

an Sauerstoff, der in dem Körper enthalten war; er ist in diesem Falle 13,25. Die Analyse des propionsauren Silberoxyds hat also ergeben, daß in 100 Theilen desselben enthalten sind: C = 19,83, H = 2,76, O = 13,25, AgO = 64,16.

Wäre die analysirte Verbindung stickstoffhaltig gewesen, so hätte man den Werth des gewogenen Platinsalmiaks nur durch 15,915 zu dividiren, oder mit 0,0628 zu multipliciren gehabt, um die wirkliche Quantität des anwesenden Stickstoffs zu erfahren; oder man berechnet denselben aus dem beobachteten Volumen. *)

Aus der procentischen Zusammensetzung einer Substanz kann nun das relative Verhältniß der Aequivalente der Bestandtheile dadurch gefunden werden, daß man die Procente durch die entsprechenden Aequivalente dividirt, wodurch Zahlen erhalten werden, welche, im Verhältniß der Aequivalente stehend, die relative Anzahl der Aequivalente der verschiedenen combinirten Elemente entweder sofort erkennen oder doch leicht finden lassen, wenn man mit dem kleinsten der Quotienten in die größeren, oder mit sämmtlichen erhaltenen Werthen in 60 dividirt, weil in dieser Zahl die meisten übrigen aufgehen. Kehren wir jetzt zu unserm obigen Beispiel zurück und dividiren die Procente durch die respectiven Atomgewichte, nämlich

$$\frac{19,83}{6} = 3,31; \quad \frac{2,76}{1} = 2,76; \quad \frac{13,25}{8} = 1,65; \quad \frac{64,16}{116} = 0,55$$

so erkennt man leicht, daß 1,66 genau 3 × 0,55, daß ferner 2,76 = 5 × 0,55 und 3,31 = 6 × 0,55 ist, daß mithin in der analysirten Substanz auf 6 Aequivalente Kohlenstoff 5 Wasserstoff, 3 Sauerstoff und 1 Silberoxyd enthalten sind und die empirische Formel der Verbindung $C_6 H_5 O_3 + AgO$ zu schreiben ist, die aber nur das relative Verhältniß der Mengen angibt, in welchem die Bestandtheile darin zusammengetreten sind. Man ist daher jetzt noch im Zweifel, ob die Formel nicht etwa viermal so groß $C_{24} H_{20} O_{12} + 4 AgO$ zu schreiben sei. Hierüber gibt Aufschluß die Aufsuchung der rationellen Formel, d. h. eines Ausdrucks für die wahre Zusammensetzung, für die absolute Anzahl der verbundenen Elemente, die aber nur dann zu finden möglich ist, wenn sich das Atomgewicht der Verbindung bestimmen läßt. (Vergl. Seite 54.)

Die Atomgewichtsbestimmung organischer Körper kann auf zweien Wegen erreicht werden. Da die Verbindung nach Aequivalenten ebensowohl in der organischen Natur, als in der unorganischen statt findet, so sucht man diejenige Quantität des fraglichen organischen Körpers auf, welche mit einer bestimmten Menge eines unorganischen eine einfache und wohl ausgesprochene

*) Die Formel für diese Berechnung ist

$$0,0012932 \text{ Grm. } V. \frac{1}{1 + 0,00367\, t} \cdot \frac{B - e}{760}$$

worin 0,0012932 das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft bei 0° C. und 760 mm ist, die übrigen Daten die Seite 348 angeführte Bedeutung haben.

Verbindung eingeht, dessen Atomgewicht selbst genau bekannt, und bei dessen quantitativer Bestimmung alle Unsicherheit ausgeschlossen bleibt. Ist eine solche Verbindung mit einem anorganischen Körper nicht möglich, wie es bei den sogenannten indifferenten organischen Stoffen zuweilen der Fall ist, so hat man nur in den Zersetzungsprodukten derselben einen Anhaltspunkt zur Bestimmung des Atomgewichts, und auch dieser Weg ist in den wenigsten Fällen zum Ziele führend. Es gibt aber auch dieser Klasse zugezählte Körper, welche sich z. B. mit Bleioxyd, Baryt u. a. vereinigen können, wie der Zucker, und sich dann weniger als indifferente Körper, denn als Säuren verhalten. — Die organischen Säuren vereinigt man mit unorganischen Basen, vorzugsweise mit Silberoxyd, weil dieses in den meisten Fällen wasserfreie Salze liefert und beim Verbrennen der Verbindung als metallisches Silber zurückbleibt; doch sind außerdem Baryt, weniger Bleioxyd zu diesem Zwecke zu benutzen. Die organischen Basen verbindet man umgekehrt mit unorganischen Säuren, besonders mit Salzsäure, stellt aber auch aus denselben mit Platin- oder Quecksilberchlorid wohl bestimmbare Doppelsalze dar.

Es ist nunmehr ersichtlich, wie in dem obigen Beispiel durch den Ausdruck $C_6\,H_5\,O_3$ die rationelle Formel für die Propionsäure schon gegeben ist, da die Berechnung von einer Analyse ihres Silbersalzes herstammte. Denn 181 ist das Aequivalent des propionsauren Silberoxyds, das des Silberoxyds selbst ist 116, mithin ist 181 — 116 = 65 das Aequivalent der Säure. Es sind aber

6	Aequivalente Kohlenstoff	=	36
5	„ Wasserstoff	=	5
3	„ Sauerstoff	=	24
1	Aequivalent Propionsäure	=	65

Es sei nun noch hinzugefügt, wie man die Resultate der zuvorbesprochenen Operationen anzuführen pflegt:

0,0855 Grm. Substanz gaben 0,051 metallisches Silber; 0,3142 gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbraunt 0,2286 Kohlensäure und 0,078 Wasser.

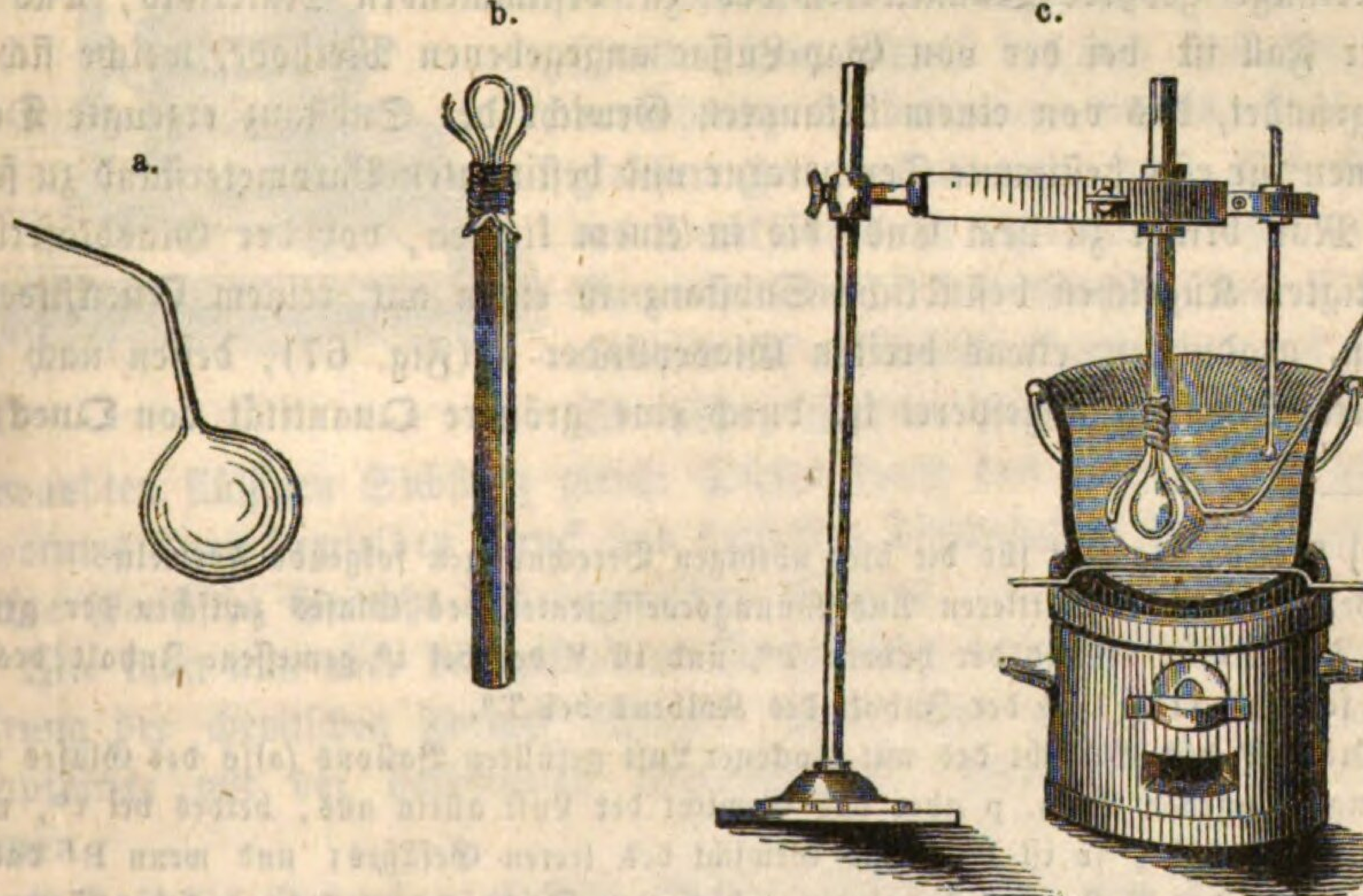
		berechnet		gefunden
6	Aequivalente Kohlenstoff	36	19,89	19,83
5	„ Wasserstoff	5	2,76	2,76
3	„ Sauerstoff	24	13,26	13,25
1	„ Silberoxyd	116	64,09	64,16
		181	100,00	100,00

Die vorderste Columne, welche die Bestandtheile in 100 Theilen angibt, ist aus dem Atomgewicht berechnet worden (181 : 36 = 100 : x; x = 19,89 und 181 : 5 = 100 : x; x = 2,76 u. s. w.) und dient dazu, um die Genauigkeit des Resultats zu prüfen.

Der andere Weg zur Ermittelung des Atomgewichts eines organischen Körpers oder zur Controle desselben liegt in der Bestimmung des specifischen Gewichts des Dampfs, der Dampfdichte der Verbindung.

Die eine der hierzu üblichen Methoden, welche von **Dumas** angegeben ist, sucht das Gewicht des Dampfs zu ermitteln, der bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Atmosphärendruck das bekannte Volum eines Gefäßes erfüllt. Man bedient sich zu diesem Zwecke einer Glaskugel von circa 500 Cubikcentimeter Inhalt, welche zu einer feinen Spitze ausgezogen (Fig. 66 a), mit vollkommen trockener Luft gefüllt und gewogen wird, wobei die gleichzeitige Beobachtung der Temperatur und des Luftdrucks nicht versäumt werden darf. Um den Glasballon mit der fraglichen Substanz anzufüllen, treibt man durch Erwärmung desselben Luft aus und taucht die offene Spitze der Röhre in die flüssige Substanz, von welcher eine gewisse Menge bei der Abkühlung des Ballons in diesen eintritt. Je nach der Höhe des Siedepunkts der Flüssigkeit wird nun das noch offene Gefäß in einem Bade von Wasser, Chlorcalcium, Oel oder Chlorzink erhitzt, wobei man den Glasballon durch eine Drahtklammer (Fig. 66 b) festhält. Fig. 66 c zeigt die Zusammenstellung des Apparats,

Fig. 66.



bei welchem zugleich ein die Temperatur des Bades anzeigendes Thermometer angebracht ist. Da die Temperatur im Innern des Ballons nicht so rasch zunimmt, wie die der äußern Flüssigkeit, und nur in höherer Temperatur, wo die Dämpfe sich ähnlich den Gasen ausdehnen, ein constantes specifisches Gewicht erhalten wird, so erhöht man dieselbe um wenigstens 30° über den Siedepunkt der Substanz und schmilzt, wenn eben das Ausströmen des gebildeten Dampfs unterbleibt, die Spitze des ausgezogenen Ballons mittelst des Löthrohrs zu, indem gleichzeitig Temperatur und Barometerstand genau notirt werden. Nach dem Erkalten wiegt das Gefäß in der Regel mehr wie zuvor, da es mit Luft gefüllt war, und man hat nun, da das specifische Gewicht dasjenige ist, welches sich aus dem Vergleich der Gewichte gleicher Volumina ableitet, das absolute Gewicht des Dampfes durch das bei derselben Temperatur und demselben Luft-

druck gesuchte Gewicht eines gleichen Luftvolumens zu dividiren, um das specifische Gewicht des dampfförmigen Körpers zu erfahren.

Um aber das wirkliche Gewicht jenes vom Ballon eingeschlossenen Luftvolumens kennen zu lernen, — bisher ist nur das Gesammtgewicht beider ermittelt worden — bricht man unter Quecksilber die Spitze desselben ab, wodurch sich, indem ja schon beim Erkalten des Apparats die Condensation des Dampfs stattgefunden hatte, der innere Raum mit diesem Metalle erfüllt, dessen Menge sich nun durch Ueberfüllen in getheilte Cylinder (oder auch durch Wägung) auf das Genaueste bestimmen läßt. Soviel Cubikcentimeter Quecksilber der Ballon aufnahm, soviel Cubikcentimeter Luft mußte er auch enthalten, und da das Gewicht eines Cubikcentimeters derselben = 0,0012932 Grm. ist, so ist auch leicht das Gewicht der ganzen Luft und damit auch das Gewicht des Glases selbst berechnet, das noch in Abzug gebracht werden muß.*)

Diese Methode von Dumas ist zwar für alle Temperaturgrade anwendbar und eignet sich besonders für Dämpfe schwer flüchtiger Substanzen, aber sie verlangt größere Quantitäten des zu bestimmenden Materials, was nicht so der Fall ist bei der von Gay-Lussac angegebenen Methode, welche sich darauf gründet, das von einem bekannten Gewicht der Substanz erzeugte Dampfvolumen für eine bestimmte Temperatur und bestimmten Barometerstand zu finden.

Man bringt zu dem Ende die in einem kleinen, vor der Glasbläserlampe gefertigten Kügelchen befindliche Substanz in einen mit reinem Quecksilber gefüllten, graduirten, etwas breiten Glascylinder a (Fig. 67), dessen nach unten gekehrte Oeffnung abgesperrt ist durch eine größere Quantität von Quecksilber,

---

*) Regnault gibt für die hier nöthigen Berechnungen folgende Formeln:

Bezeichnet k den mittleren Ausdehnungscoefficienten des Glases zwischen der gewöhnlichen Temperatur t^0 und der höhern T^0, und ist V der bei t^0 gemessene Inhalt des Kolbens, so ist $V(1 + kT)$ der Inhalt des Kolbens bei T^0.

Drückt P das Gewicht des mit trockener Luft gefüllten Ballons (also des Glases sammt der eingeschlossenen Luft), p aber das Gewicht der Luft allein aus, beides bei t^0, und H die Barometerhöhe, so ist $P - p$ das Gewicht des leeren Gefäßes; und wenn P' das Gesammtgewicht des Ballons und des eingeschlossenen Dampfs, bei der nämlichen Temperatur und demselben Luftdruck, bezeichnet, so ist das Gewicht der flüchtigen Substanz allein $P' - (P - p)$

$$p = 0{,}0012932 \text{ Grm. } V. \frac{1}{1 + 0{,}00367 . t} . \frac{H}{760}$$

worin 0,0012932 das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft bei 0° C und 760^{mm} in Grammen 0,00367 den Ausdehnungscoefficienten der Gase bedeutet.

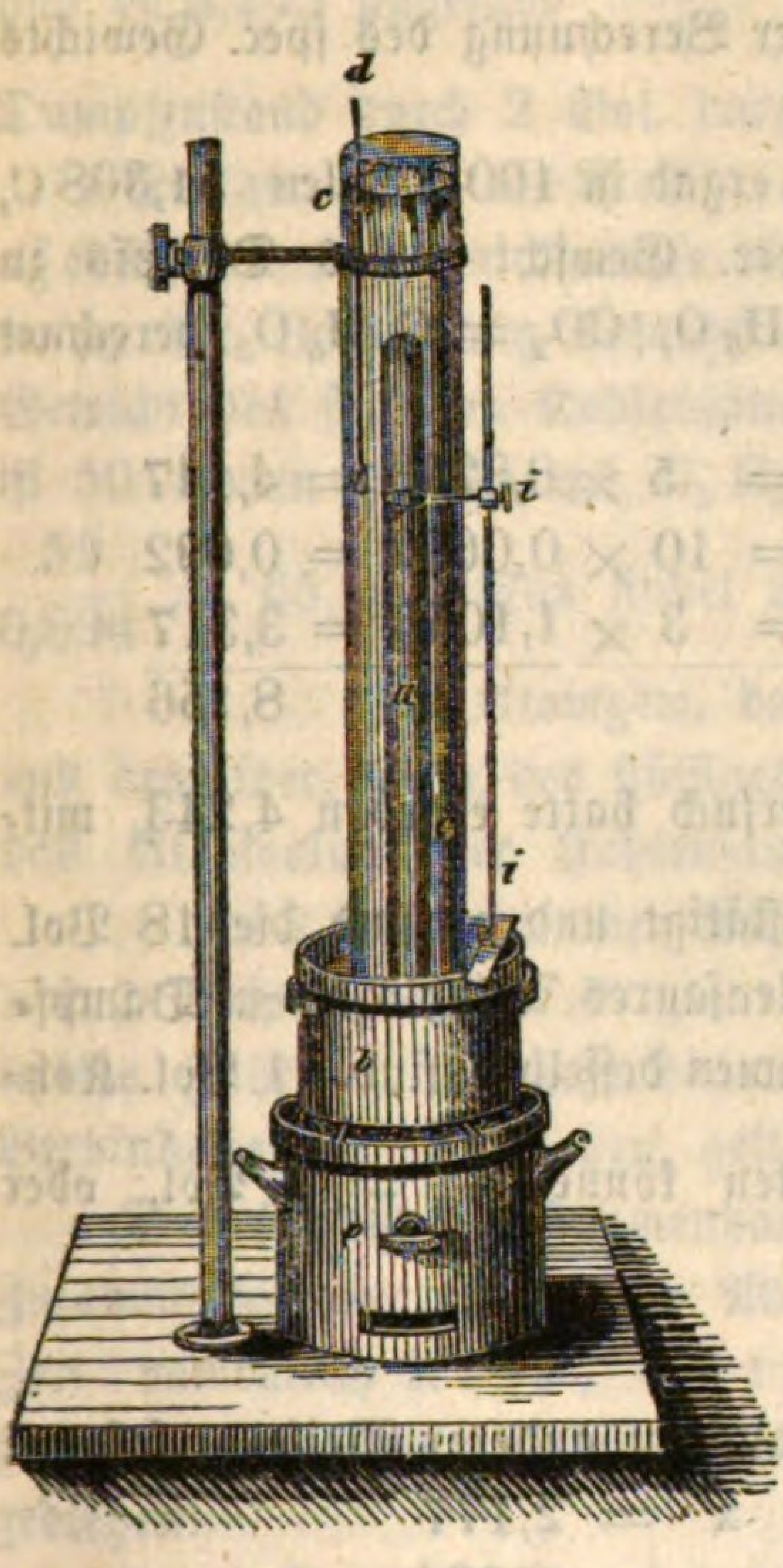
Bei höherer Temperatur T und Barometerstand H' ist das Gewicht des gleichen Luftvolumens

$$0{,}0012932 \text{ Grm. } V(1 + kT) \frac{1}{1 + 0{,}00367\, T} . \frac{H'}{760}$$

Das specifische Gewicht des Dampfes ist also

$$\frac{P' - P + p}{0{,}0012932 . V(1 + kT) . \frac{1}{1 + 0{,}00367\, T} . \frac{H'}{760}}$$

Fig. 67.



welches sich in dem auf einem Ofen e stehenden breiten eisernen Topfe b befindet. Um die graduirte Glocke stellt man einen oben und unten offenen Glascylinder c c auf und füllt den Zwischenraum mit Wasser, Chlorcalcium oder Oel aus, je nach der Temperatur, welche die Substanz zu ihrer Verdampfung nöthig hat. Die in dem Kügelchen befindliche Flüssigkeit zersprengt die Wände, sobald das Oel hinlänglich erwärmt ist, und es wird alsdann der Gipfel der Quecksilbersäule in der graduirten Röhre in Folge der Tension der erzeugten Dämpfe einen niedrigeren Standpunkt einnehmen, der, nachdem ein in das Oel gesenktes Thermometer d anzeigt, daß die Temperatur den Siedepunkt des organischen Körpers überschritten hat, mittelst der sehr einfachen Meßvorrichtung i i bestimmt werden kann. Zu gleicher Zeit notirt man noch das Niveau des Quecksilbers im eisernen Gefäße und den Barometerstand. Das Gewicht des Dampfs, reducirt auf anfängliche Temperatur und Quecksilberhöhe, ist dem Gewichte der ursprünglich angewandten flüssigen Substanz gleich. Dieses durch das Gewicht des gleichen Luftvolums (von demselben Druck und derselben Temperatur) dividirt, gibt das gesuchte specifische Gewicht des organischen Körpers.

Wie kann nun aber die gefundene Dampfdichte der Verbindung zur Controlirung der chemischen Formel dienen? Man sieht zu, ob die gefundene Dampfdichte mit der berechneten übereinstimmt. Hierbei hat man sich zu erinnern,

1) daß die Volumina elastisch flüssiger Körper sich nur nach sehr einfachen Zahlenverhältnissen mit einander verbinden;

2) daß das hieraus entstandene Volum zu der Summe der Volumina vor der Verbindung ebenfalls in einem sehr einfachen Zahlenverhältniß steht und zwar entweder dieser Summe gleich oder kleiner, also dichter ist (Seite 38);

3) daß die Gewichtssumme der in flüchtigen organischen Körpern verbundenen Vol. gleich ist dem Gewichte von zwei oder häufiger von vier Vol. der Verbindung, d. h. also, daß zwei oder vier Vol. Dampf derselben einem Aequivalent entsprechen, oder sämmtliche Volumina der Bestandtheile nach der Vereinigung auf 2 oder 4 Vol. verdichtet sind.

Man wird daher, um das spec. Gewicht des Dampfes einer fraglichen Verbindung aus der Summe der spec. Gewichte der Bestandtheile zu berechnen, diese Summe in den meisten Fällen durch 4, seltener durch 2 zu dividiren

haben, um eine Zahl zu erhalten, welche dem gefundenen spec. Gewichte des Dampfes gleich ist. In diesem Falle ist die der Berechnung des spec. Gewichts zu Grunde gelegte Formel richtig.

Die Analyse des kohlensauren Aethyloxyds ergab in 100 Theilen 51,308 C, 8,580 H und 40,112 O, während das spec. Gewicht seines Dampfs zu 4,243 gefunden wurde. Nach der Formel $C_4 H_5 O, CO_2 = C_5 H_5 O_3$ berechnet sich das spec. Gewicht, wie folgt:

5 Aeq. C = 5 Vol.	Kohlenstoffdampf	= 5 × 0,8293	= 4,147
5 „ H = 10 „	Wasserstoff	= 10 × 0,0692	= 0,692
3 „ O = 3 „	Sauerstoff	= 3 × 1,1056	= 3,317
1 Aeq. AeO, CO_2			8,156

$\frac{8,156}{4} = 2,039$ und $\frac{8,156}{2} = 4,078$. Der Versuch hatte ergeben 4,243, mithin hat die Controle die aufgestellte Formel bestätigt und es sind die 18 Vol. zu 2 Vol. verdichtet worden, welche 1 Aeq. kohlensaures Aethyloxyd in Dampfzustand repräsentiren, oder das Aequivalentvolumen desselben sind. 1 Vol. Kohlensäureätherdampf wird demnach nur enthalten können $\frac{18}{2} = 9$ Vol. oder $\frac{5}{2} C + \frac{10}{2} H + \frac{3}{2} O$.

Der Weg zu demselben Resultate läßt sich auch in anderer Weise verfolgen:

$$100 : 51,308 = 4,243 : x; \quad x = 2,177$$
$$100 : 8,580 = 4,243 : x'; \quad x = 0,364$$
$$100 : 40,112 = 4,243 : x''; \quad x'' = 1,702$$
$$4,243$$

d. h. in 1 Vol. Kohlensäure-Aetherdampf beträgt die Summe der Vol. (oder der spec. Gewichte) an Kohlenstoffdampf 2,177, an Wasserstoff 0,364, an Sauerstoff 1,702. Wie viel von jedem dieser drei Körper vorhanden ist, läßt sich erkennen, wenn man jene Zahlen durch das Gewicht eines Volums (d. h. das spec. Gewicht) dividirt. Sind die spec. Gewichte für C-Dampf = 0,830, für H = 0,069 und für O = 1,1056, so hat man

$$\frac{2,177}{0,830} = 2,62; \quad \frac{0,364}{0,069} = 5,28; \text{ und } \frac{1,702}{1,1056} = 1,54,$$

welchen also zusammen ungefähr das Verhältniß von 2,5 : 5 : 1,5 oder von 5 : 10 : 3 zu Grunde liegt, wodurch auch das Verhältniß der Atome ausgedrückt ist, da die specifischen Gewichte jener 3 Körper sich wie ihre Atomgewichte verhalten. Ist aber die Gewichtssumme der im kohlensauren Aethyloxyd zusammengetretenen 18 Volumina 8,156 und das specifische Gewicht der Verbindung ungefähr halb so groß = 4,243 gefunden worden, so hat eine Condensation aller Volumina von C, H und O auf die Hälfte stattgefunden; man hat also in einem Vol. Kohlensäure-Ätherdampf $\frac{5}{2}$ C, $\frac{10}{2}$ H und $\frac{3}{2}$ O,

und da 4,243 ungefähr $\frac{8,156}{2}$ ist, so ist ein Atom dieser Verbindung in Dampfzustand durch 2 Vol. dargestellt.

Es kann auch die Bestimmung des Atomvolums (1. Theil pag. 40) als Controle der Analyse dienen, sofern eine genaue spec. Gewichtsbestimmung der Verbindung bekannt ist. Das durch den Versuch erhaltene spec. Gewicht des flüssigen Kohlensäureäthers ist 0,894, das Atomgewicht desselben ist 59 (wenn die Formel $C_5 H_5 O_3$ angenommen ist), das Atomvolum daher $\frac{59}{0,894} = 65,99$. Nun findet man das Atomvolumen des Aethyloxyds aus

dem Atomgew. des Aethyloxyds 37
und dem spec. Gew. des flüssigen " 0,736 $\frac{37}{0,736} = 50,27$
das Atomvolum der Kohlensäure aus
dem Atomgew. der Kohlensäure 22
und dem spec. Gew. " " 1,529 $\frac{22}{1,529} = 14,39$

$\overline{64,66}$

welche Zahl mit der gefundenen genügend übereinstimmt, um die Formel der Verbindung, wie angegeben, gelten zu lassen.

Der sichtliche Zusammenhang zwischen dem specif. Gewichte, der wahren Zusammensetzung und dem Atomvolumen eines Körpers hat in neuerer Zeit namentlich Kopp, Schröder, Löwig und Andere beschäftigt, doch sind ihre Arbeiten noch nicht zu einem umfassenden, allgemein gültigen Gesetze gediehen.

Von besserem Erfolge sind die Siedepunktsbeobachtungen organischer Flüssigkeiten gewesen, welche nicht allein gezeigt haben, daß derselbe im Allgemeinen mit zunehmendem Wasserstoff-, auch Stickstoff-Gehalt, abnimmt (so daß die an diesen Elementen besonders reichen Verbindungen auch in der Regel die flüchtigsten sind) und mit zunehmendem Kohlenstoff und Sauerstoff in die Höhe geht, sondern daß sich auch Zusammensetzung und Siedepunkt oft in einem solchen Zusammenhange befinden, daß aus dem Einen das Andere vermuthet werden kann. So liegt der Siedepunkt des Valeronitrils, welches sich von Cyanamyl durch den Mindergehalt von $C_2 H_2$ unterscheidet, um 21° C tiefer, als der des Cyanamyls; und ferner beträgt die Siedepunktsdifferenz zwischen den Cyanüren des Aethyls, Valyls, Amyls und Phenyls und ihren zugehörigen gepaarten Hydraten der Propionsäure, Valeriansäure, Capronsäure und Benzoësäure nahe 50° C. So findet man ziemlich regelmäßig, daß in Verbindungsreihen, deren Glieder um eine bestimmte Anzahl von Aequivalenten fortrücken (wie es z. B. bei der Reihe der Säuren $C_n H_n O_4$ der Fall ist) der Unterschied in den Siedepunkten ein constanter ist. Für $C_2 H_2$ erhöht sich derselbe um durchschnittlich 19° C, für je ein Atom C allein um 35° u. s. w. Begreiflicher Weise ist die richtige Bestimmung des Siedepunktes einer Flüssigkeit von der Reinheit derselben, sowie von der Güte und der Natur der dabei in Anwendung kommenden Apparate abhängig, so daß es erst einer großen

Anzahl solcher Bestimmungen bedarf, um aus den besten übereinstimmenden Resultaten Gesetze ableiten zu können.

Zersetzungen organischer Verbindungen. Wegen der complicirteren Zusammensetzungsweise, wodurch sich die organischen Körper ja schon von den anorganischen sehr unterscheiden, sind die ersteren oft bei der leisesten Störung ihrer Atomengruppirung einer Zersetzung unterworfen, die um so leichter eintritt, je größer die Anzahl der Atome einer Verbindung ist, und die das Entstehen neuer zahlreicher Produkte, aber von einfacherer Constitution und deßhalb größerer Beständigkeit, veranlaßt. Freilich sind diejenigen Prozesse, durch welche das organische Individuum sich fortbildet, das seine ersten nothwendigen Bestandtheile der leblosen Natur entnommen hat, ebenfalls Zersetzungserscheinungen, es bilden sich, gleichsam aus einem geringeren organisirten (Pflanzen-) Stoff heraus, durch den animalischen Lebensprozeß Verbindungen höherer Ordnung, oder es findet auch nur eine einfache Stoffumsetzung statt, bei welcher Nichts hinzutritt, Nichts verloren geht: — aber diese Zersetzungen und Gruppirungsveränderungen der Atome sind hier nicht gemeint; wir verfolgen in dem Nächsten nur den von der höchsten Stufe organischer Zusammensetzungsweise abwärts führenden Weg und erkennen da zuerst dieselbe schaffende und regenerirende Lebensthätigkeit auch zugleich als eine ausscheidende und zerstörende Kraft, welche die zur Blutbildung verwandten Stoffe nach ihrer Benutzung zur Ernährung und Erhaltung der Organe wieder als zersetzte niedrigere organische Verbindungen ausscheidet. Mit dem Erlöschen des Lebens hört dieser Gleichgang in der Metamorphose des organisirten Körpers auf und es treten nun Agentien an diesen heran, deren ausschließliche oder energische Einwirkung bis dahin die Lebensthätigkeit modificirt hatte.

Haben wir aber organische Körper auch solche genannt, welche aus den organisirten auf künstliche Weise entstanden sind, so müssen auch diese mit in den Kreis der Beobachtung hinsichtlich der Zersetzungserscheinungen durch bestimmte Mittel hineingezogen werden. Wir besprechen daher der Reihe nach die Einwirkung des Sauerstoffs und der Sauerstoffsäuren, der Salzbilder, der Alkalien, der Wärme, der strömenden Elektricität, der Fermente und Contactsubstanzen, der Gährungserreger und endlich der reducirend wirkenden Mittel.

Keine organische Verbindung widersteht unter geeigneten Umständen der Einwirkung des Sauerstoffs; aber dieselbe findet in sehr verschiedener Weise statt, je nachdem die Oxydation eine allmälige oder beschleunigte, der Sauerstoff im freien Zustande oder im status nascens, auf trockenem oder nassem Wege dargeboten, die Oxydationsfähigkeit der Substanz selbst eine hohe oder geringe, die Temperaturerhöhung eine gemäßigte oder beförderte ist.

Die beschleunigte Oxydation ist diejenige, welche man im gewöhnlichen Leben mit dem Worte „Verbrennung“ bezeichnet (1. Theil Seite 59). Sie

ist eine Folge der lebhaftesten Sauerstoffaufnahme, welcher dem organischen Körper, der niemals genug davon in sich schließt, um seinen Kohlenstoff und Wasserstoff vollständig zu oxydiren, aus der Luft oder einer künstlichen Quelle zugeführt wird. Letzterer Art ist die Anwendung des Sauerstoffs bei der organischen Elementaranalyse, in welcher die Oxydation bis zur vollständigsten Zerlegung der Verbindung, d. h. bis zur Erzeugung von Kohlensäure und Wasser getrieben wird.

In vielen Fällen ist die Einleitung der Verbindung mit Sauerstoff durch Erhitzung gar nicht nothwendig. Es ist bekannt, daß viele fette Oele an der Luft durch Sauerstoffabsorption dicklich werden, Aldehyd $C_4 H_4 O_2$ in Essigsäure $C_4 H_4 O_4$ übergeht, daß feinzertheiltes Platin, sogenanntes Platinmohr oder Platinschwamm, welche in ihren Poren eine zum Verhältniß ihres Volumens höchst beträchtliche Menge atmosphärischen Sauerstoff enthalten, Holzgeist $C_2 H_4 O_2$ in Ameisensäure, Weingeist $C_4 H_6 O_2$ in Essigsäure verwandeln, und daß sie die Dämpfe des auf Platinmohr gebrachten Alkohols in Folge der heftigen Oxydation sogar mit Flamme verbrennen. Eine lebhafte Verbrennung zeigt sich sofort beim Kakodyl $2\,(C_2 H_3)\,As$, wenn es mit Luft in Berührung kommt, und große aufgeschichtete Massen von Wolle, Heu, Torf, Kohlen brechen durch die allmälig sich steigernde Absorption von sauerstoffhaltiger Luft nicht selten in Flammen aus.

Enthielt die organische Verbindung Stickstoff, so ist derselbe der Oxydation im Ganzen hinderlich; bei vollständiger Verbrennung wird er in Freiheit gesetzt. Unorganische Stoffe, sie mögen mit oder ohne Sauerstoff in dem organischen Körper enthalten gewesen sein, finden sich bei vollständiger Verbrennung im oxydirten Zustande als Asche im Rückstande wieder.

Die Elementaranalyse beruht, wie schon erwähnt, auf der innigen Vermengung des zu analysirenden Körpers mit einer ihren Sauerstoff in höherer Temperatur leicht abgebenden Verbindung. Außer dem Kupferoxyd, dem chromsauren Bleioxyd, dem chlorsauren Kali, welche vorzugsweise in diesem Falle verwendet werden, können auch die Oxyde des Silbers, Golds, Platins, Quecksilbers u. a., ferner namentlich die Salze der Salpetersäure und die Hydrate der Alkalien beim Zusammenschmelzen mit dem organischen Körper als Oxydationsmittel auf trocknem Wege benutzt werden. Die ihren Sauerstoff abgebenden, aufgelösten Metalloxyde scheiden ihr Metall oft in der Weise sehr hübsch aus, daß sich dasselbe an die Wände des Glasgefäßes anlegt und so einen reinen Metallspiegel erzeugt, reduzirt wird. — Als besonders heftig oxydirende Mittel sind hier noch die Superoxyde anzuführen, welche namentlich bei gleichzeitiger Anwendung von verdünnter Schwefelsäure als geschätzte Oxydationsmittel benutzt werden und schon häufig zum Entstehen einer ganzen Reihe neuer interessanter Verbindungen Veranlassung waren. Dabei treten als Neben- und Endprodukte häufig Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure auf.

Um auf nassem Wege organische Körper zu oxydiren, werden außer den so eben angeführten Superoxyden mit Schwefelsäure noch chromsaures Kali mit

Schwefelsäure (beide in der Wärme) und besonders Salpetersäure angewendet. Die Chromsäure wird dabei zu Chromoxyd reduzirt, während sich andererseits durch ihren abgegebenen Sauerstoff entweder höher oxydirte Verbindungen, wie z. B. Baldriansäure $C_{20}\,H_{10}\,O_4$ aus dem Amylalkohol $C_{10}\,H_{12}\,O_2$, oder durch eine weiter gehende Oxydation auch des Kohlenstoffgehalts sich neben dem Wasser noch Kohlensäure und Ameisensäure erzeugen, die, wie auch Oxalsäure und Essigsäure, die äußersten Oxydationsprodukte einer organischen Verbindung ausmachen.

Die Salpetersäure gehört zu den stärksten Oxydationsmitteln, die wir haben, da die Zahl derjenigen Körper, welche durch dieselbe keine Veränderung erleiden, sehr klein ist. Ist es die rothe rauchende Salpetersäure (also concentrirte Salpetersäure mit Untersalpetersäure), oder heiße Säure, welche zur Verwendung kommt, so kann dadurch die Einwirkung so heftig werden, daß Explosionen und Entzündungen statt haben. (Flüchtige und fette Oele). Im Allgemeinen wirkt also die Salpetersäure durch Abgabe von Sauerstoff oxydirend, indem von ihr selbst Stickoxydgas oder auch nur Stickgas übrig bleibt; aber es müssen die Fälle unterschieden werden, in welchen nur eine reine Zuführung von Oxyden erfolgt (Bittermandelöl $C_{14}\,H_6\,O_2$ in Benzoësäure, $C_{14}\,H_6\,O_4$ Campher $C_{20}\,H_{16}\,O_2$ in Camphersäure $C_{20}\,H_{16}\,O_8$), von denen, in welchen nur eine Oxydation des Wasserstoffs vor sich geht (Indigweiß $C_{15}\,H_6\,NO_2$ in Indigblau $C_{16}\,H_5\,NO_2 + HO$), oder gleichzeitig Wasserstoff oxydirt und Sauerstoff zugebracht wird (Alkohol $C_4\,H_6\,O_2$ in Essigsäure $C_4\,H_4\,O_4$), oder auch neben allem diesem noch der Kohlenstoff angegriffen wird, in welchem Falle dann wohl sauerstoffreichere, aber kohlenstoffärmere Verbindungen einfacherer Art resultiren, wie sie vorher bei der Chromsäure erwähnt wurden.

Aber die Salpetersäure wirkt auch noch auf eine andere Weise zersetzend auf viele organische Verbindungen ein, indem nämlich ein oder mehrere Aequivalente derselben durch Abgabe von je einem Aequivalent ihres Sauerstoffs an den Wasserstoff des angegriffenen Körpers zu Untersalpetersäure werden, welche Aequivalent für Aequivalent den entzogenen Wasserstoff ersetzen können, so daß dadurch Nitroverbindungen entstehen, wie z. B. die Nitrobenzoësäure $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_4$ aus Benzoësäure $C_{14}\,H_6\,O_4$, Trinitrophenylsäure $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2$ aus Phenylsäure $C_{12}\,H_6\,O_2$, oder solche, welche, wie die Schießbaumwolle, alsdann Sauerstoff in sich genug besitzen, um in einem von der Luft gänzlich abgesperrten Raum vollständig verbrennen zu können. Man pflegt der Vereinfachung der Formel wegen die substituirende NO_4 mit X zu bezeichnen, also $C_{12}\,H_3\,X_3\,O_2$ für Trinitrophenylsäure. Da zu dieser Wirkungsweise der Salpetersäure dieselbe frei von Untersalpetersäure sein muß und diese sich doch sofort bei der Einwirkung erzeugt, so kann ein Zusatz von salpetersaurem Harnstoff, der sich mit NO_4 in Stickgas und Kohlensäure zersetzt, den fernern Angriff derselben unmöglich machen.

Die wasserfreie Phosphorsäure ist in neuester Zeit mit vielem

Erfolg angewendet worden, um manchen organischen Körpern Wasser zu entziehen (Dumas), wie wir bei einer gewissen Klasse von Körpern, den sogenannten Nitrilen, noch zu erwähnen haben werden. Im Uebrigen tritt auch die Phosphorsäure gern mit organischen Körpern zu gepaarten Säuren zusammen, in derselben Weise, wie sich dieses noch viel häufiger bei der Schwefelsäure wieder findet.

Die Schwefelsäure wirkt, je nach dem Grade ihrer Concentration, ob sie nämlich wasserfreie oder einfach hydratische oder verdünnte ist, verschieden auf die organischen Körper ein, welche im Allgemeinen alle mehr oder weniger dadurch verändert werden. Die Wasser entziehende Eigenschaft macht die concentrirte Säure zur weitgehenden Zersetzung geschickt, so daß die Endprodukte Essigsäure, Ameisensäure, Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure auch Furfurol, ein zimmtähnlich riechendes Oel, und eine schwarze, noch Wasserstoff und Sauerstoff einschließende Verbindung des Kohlenstoffs mit der Schwefelsäure sein können. Man sagt deßhalb, das Vitriolöl verkohle die organischen Körper. Dabei kann unter Abgabe von 2 Aeq. Sauerstoff an ein Wasserstoffäquivalent die hierdurch entstandene schweflige Säure entweder frei entweichen, oder substituirend, oder sich paarend in die Verbindung eintreten.

Die Fähigkeit der Schwefelsäure, Isomerieen und Polymerieen zu erzeugen, unter Wasserzuführung Stärke und Holzfaser in Traubenzucker zu verwandeln, steht schon mehr vereinzelt da; häufiger sind diejenigen Metamorphosen, in welchen man sie als eine gepaarte Schwefelsäure wieder erkennt, welche mit Baryt auflösliche Salze liefert. Es zeigt sich bei der Bildung dieser Säuren immer, daß Wasserstoff und Sauerstoff, in dem Verhältniß, wie diese Wasser bilden, ausgetreten sind, entweder aus dem organischen Paarling allein, der dann mit zwei Aequivalenten Schwefelsäure sich vereinigt hat, oder aus diesem nur der Wasserstoff, der Sauerstoff dagegen aus der Säure, so daß, wenn hier ebenfalls zwei Aequivalente derselben zur Wirkung gekommen sind, Unterschwefelsäure entstanden sein muß. Da der Paarling die Säure bekanntlich nicht neutralisirt, so ist dieser Fall insofern interessant, als die Unterschwefelsäure, ohne in Verbindung mit Basen zu sein, isolirt nicht bestehen kann. Die Schwefelsäure bildet mit Aethyl die Aetherschwefelsäure $C_4 H_5 O . SO_3 + HO, SO_3$ und die Aethylunterschwefelsäure $C_4 H_5, S_2 O_5 + HO$.

Einwirkung der Salzbilder Chlor, Brom, Jod und Cyan. Von diesen Elementen, von denen das Jod die schwächsten Veränderungen hervorruft, ist die umsetzende Kraft des Chlors vorzugsweise untersucht und benutzt worden. Man läßt es entweder im trocknen Zustande auf die ebenfalls zuvor vollständig getrocknete organische Substanz einwirken, oder man leitet den Strom des feuchten Gases durch eine Auflösung derselben, während in beiden Fällen das zerstreute Tageslicht oder das directe Sonnenlicht seine wesentliche Mitwirkung ausüben kann. In dem letzteren Falle, bei welchem also die Körper im feuchten Zustande auf einander einwirken, tritt das Chlor durch

Zersetzung des Wassers, dessen Wasserstoff es an sich zieht, als Oxydationsmittel auf, so daß dadurch sauerstoffreichere Verbindungen hergestellt werden, wie z. B. die Benzoësäure $C_{14} H_6 O_4$ aus dem Bittermandelöl $C_{14} H_6 O_2$; oder es entzieht behufs der Bildung von Chlorwasserstoffsäure dem organischen Körper einen Theil seines Wasserstoffs: verdünnter Alkohol $C_4 H_6 O_2$ wird zu Aldehyd $C_4 H_4 O_2$; oder es tritt bei dem gleichzeitigen Stattfinden der beiden oben erwähnten Prozesse für jedes Aequivalent des entfernten Wasserstoffs ein Aequivalent Chlor in die Verbindung ein: Indigblau $C_{16} H_5 NO_2$ wird zu Chlorisatin $C_{16} H_4 Cl NO_4$ und Bichlorisatin $C_{16} H_3 Cl_2 NO_4$, indem sich anfangs nur Isatin $C_{16} H_5 NO_4$ gebildet hatte.

Wirken dagegen die fraglichen Stoffe im trockenen Zustande auf einander ein, so können sie sich geradezu mit einander vereinigen, wie aus dem sogen. ölbildenden Gase $C_4 H_4$ ein öliges Liquidum $C_4 H_4 Cl_2$ entsteht; doch ist dieser Fall, wie auch derjenige, in welchem durch Entziehung alles Wasserstoffs sämmtlicher Kohlenstoff ausgeschieden wird — Rußbildung aus einem Gemenge von Chlor und ölbildendem Gas beim Anzünden —, der seltener vorkommende. Weit häufiger schon schreitet die Verbindung des Chlors mit dem organischen Körper (oben) in der Art weiter, daß nun unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure das Chlor sich an die Stelle des hierdurch entfernten Wasserstoffs begibt, was mit der völligen Verdrängung des letztern zuweilen erst ein Ende erreichen kann. So kann aus der zuvor angeführten Verbindung $C_4 H_4 Cl_2$ durch fernere Einwirkung von Chlor weiterhin $C_4 \left.\begin{matrix} H_3 \\ Cl \end{matrix}\right\} Cl_2$, dann $C_4 \left.\begin{matrix} H_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} Cl_2$ und endlich $C_4 Cl_6$ entstehen. Es ist dieses diejenige Erscheinung, welche wir oben Seite 339 mit dem Namen Substitution bezeichnet haben, und welche in den meisten Fällen eintritt, ohne daß vorher eine Verbindung des Chlors mit dem organischen Körper stattgefunden hätte. In dem Radikal der Phenylsäure $(C_{12} H_5) O + HO$ können folgende Substitutionen vorkommen: Phenyl $C_{12} H_5$, Chlorphenyl $C_{12} \left\}\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right.$, Bichlorphenyl $C_{12} \left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix}\right.$, Trichlorphenyl $C_{12} \left\}\begin{matrix} H_2 \\ Cl_3 \end{matrix}\right.$, Perchlorphenyl (?) $C_{12} Cl_5$.

Als Chlorzuführungsmittel wird mit Vortheil oft Phosphorsuperchlorid PCl_5 angewendet (Cahours), das, indem es 2 Aeq. Chlor gegen 2 Aeq. Sauerstoff auswechselt, zu Phosphoroxychlorid $PO_2 Cl_3$ wird, welches in allerneuester Zeit Gerhardt als schätzbares Agens benutzen lehrte, um auf dem Wege der wechselseitigen Zersetzung mit gewissen Salzen Chlorverbindungen zu erzeugen, die zur Darstellung wasserfreier organischer Säuren, wie der Essigsäure, Benzoësäure, Cuminsäure, Valeriansäure, Caprylsäure sehr geeignet sind.

Die Wirkung des Broms auf organische Verbindungen ist ähnlich der des Chlors, nur nicht so energisch und noch viel unbedeutender die des Jods, das nur mit wenigen Körpern direkt und ohne Substitution vereinigt werden kann. Ebenso wenig läßt sich durch das Cyan unmittelbare Substitution erreichen.

Die fixen Alkalien haben im Allgemeinen auf die organischen Stoffe eine oxydirende Wirkung, welche in der Weise erreicht werden kann, daß man eine wässerige oder alkoholische Auflösung von Aetzkali mit der zu oxydirenden Substanz längere Zeit hindurch digerirt, wobei sie die Bestandtheile des Wassers in sich aufnimmt (Isatin $C_{16} H_5 NO_4 + HO$ wird zu Isatinsäure $C_{16} H_6 NO_5$) und, wenn der Körper Stickstoff enthält, sich zugleich Ammoniak entwickelt (Cyanmethyl C_2H_3, $C_2N + KO + 3HO =$ Essigsäure $C_4 H_3 O_3 + KO + NH_3$); oder man trägt den Körper in schmelzendes Kalihydrat ein, wodurch der Sauerstoff des Wassers übertragen und 2 oder 4 Aeq. Wasserstoff (die Hälfte davon jedesmal herrührend aus der angegriffenen Substanz) in Freiheit gesetzt werden, während sich, wie in allen diesen Fällen, die neugebildete Säure mit dem prädisponirend wirkenden Kali verbindet. Salicylige Säure $C_{14} H_6 O_4 + KO + HO$ = salicylsaures Kali $C_{14} H_5 O_5$, $KO + 2H$; Amylalkohol (Fuselöl) $C_{10} H_{12} O_2 + KO$, HO liefert valeriansaures Kali $C_{10} H_9 O_3$, $KO + 4H$. Die durch Erhitzen mit Kalihydrat bewirkte Ueberführung des Stickstoffs organischer Körper in Ammoniak liegt der oben Seite 345 mitgetheilten Methode der Stickstoffbestimmung von Will und Varrentrapp zu Grunde.

Wichtig ist die Abscheidung der organischen Fettbasen aus den fettsauren Salzen durch Alkalien für die Seifenerzeugung und interessant die der verdünnten Schwefelsäure und Salzsäure analoge katalytische (?) Wirkung derselben.

Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf organische Substanzen entstehen Körper von verschiedener Natur, die den allgemeinen Namen der Amidverbindungen führen. Man stellt sie dar, indem man Ammoniakgas mit der organischen Substanz in einer zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, oder dasselbe, sowie seine Auflösung in absolutem Alkohol, auf wasserfreie Körper und Haloidverbindungen einwirken läßt, ein Prozeß, der mit dem des Erhitzens der Ammoniaksalze für sich oder mit wasserfreier Phosphorsäure zusammenfällt. Ferner bilden sich in vielen Fällen hierher gehörige Körper durch Einleiten von Ammoniak in die Lösungen von Säuren, oder deren Verbindungen mit den Aetherarten, oder endlich auch durch anhaltende Einwirkung concentrirter Ammoniakflüssigkeit bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur.

Treten bei diesen Vorgängen nach Aufnahme von 1 Aeq. Ammoniak (also aus dem neutralen Salze) 2 Aeq. Wasser aus, oder wird in den Haloidverbindungen Chlor zur Bildung von Chlorwasserstoffsäure benutzt, die dann mit unzersetztem Ammoniak zu Chlorammonium zusammentritt, so entsteht hierdurch die Klasse der eigentlichen Amide: Buttersäure $HO . C_8 H_7 O_3 + NH_3 =$ Butyramid $C_8 H_9 NO_2 + 2HO$; Chlorbenzoyl $C_{14} H_5 ClO_2 + 2NH_3 =$ Benzamid $C_{14} H_7 NO_2 + NH_4 Cl$.

Verlassen dagegen das neutrale Salz 4 Aeq. Wasser, so entstehen die Nitrile: valeriansaures Ammoniak $NH_4 O + C_{10} H_9 O_3 - 4HO$ gibt Valeronitril $C_{10} H_9 N$.

Erleiden die sauren Ammoniaksalze eine ähnliche Veränderung, so bilden sich beim Verlust von 2 Aeq. Wasser die Amid- oder Aminsäuren und

von 4 Aeq. Wasser die **Imide**: saures oxalsaures Ammoniak NH_4O, $C_2O_3 + HO . C_2O_3$ weniger $2HO$ = Oxaminsäurehydrat $HO . C_4H_2NO_5$. Zweifach bernsteinsaures (succinsaures) Ammoniak $NH_4O . C_4H_2O_3 + HO . C_4H_2O_3$ wird Succinimid $C_8H_5NO_4 + 4HO$.

Diese vorerwähnten vier Klassen von Körpern schließen weder Ammoniak, noch die ursprüngliche Säure, durch die sie gebildet wurden, in sich, wenigstens ist keines der beiden durch die üblichen Reagentien nachweisbar; sie gestatten aber fast alle die Wiederherstellung der ursprünglichen Ammoniakverbindungen, wenn sie mit Wasser, verdünnten Lösungen der Alkalien oder Säuren erwärmt werden.

Die **Wärme** verändert ohne Ausnahme die organischen Verbindungen; jedoch ist die Temperatur, welche zu der eintretenden Zersetzung nöthig ist, eine sehr verschiedene; sie ist im Allgemeinen um so höher, je complicirter die Zusammensetzung ist; die Verbindung zerfällt dabei mit steigender Temperatur in immer einfachere Körper, bis zuletzt die Grenze der Spaltung durch die erhöhte Verwandtschaftsäußerung des Sauerstoffs zum Wasser und Kohlenstoff in dem Auftreten von Kohlenoxyd und Kohlensäure, und bei mangelndem Sauerstoff, mit der Isolirung von Wasserstoff und der Bildung verschiedener Kohlenwasserstoffe erreicht ist. Ist die erhitzte Substanz Stickstoff enthaltend, so kann auch dieser sich isoliren, oder es macht der sonst so indifferente Körper seine Neigung zum Wasserstoff in höherer Temperatur geltend und erzeugt Ammoniak. Da nur in wenigen Fällen organische Substanzen den zu ihrer vollkommenen Oxydation nöthigen Sauerstoff enthalten, so bleibt in dem zur calorischen Zersetzung angewendeten Gefäße ein kohliger, immer noch einfache gasförmige Körper einschließender Rückstand. Gibt es auch keine für eine bestimmte Temperatur unzerlegbare organische Körper, so gibt doch ihr unterschiedliches Verhalten in der Wärme ein Mittel ab, sie in Beziehung hierauf einzutheilen in **flüchtige**, verdampfbare, d. h. solche, die sich ohne Zersetzung destilliren lassen und zuweilen selbst erst beim Hindurchleiten durch weißglühende Röhren zerlegt werden, und in **nicht flüchtige** oder solche, deren Dampf schon in niedriger Temperatur ohne Zersetzung nicht mehr bestehen kann.

In der Destillation flüchtiger organischer Körper hat man ein sehr schätzbares Mittel, dieselben von beigemengten Substanzen zu trennen, indem immer einer festen chemischen Verbindung auch ein constanter Siedepunkt entspricht, und also das übergehende Destillat so lang als rein und gleich zusammengesetzt betrachtet werden darf, als noch nichts von einer, bei auch nur etwas höherer Temperatur überdestillirten Portion dazwischen gekommen ist.

Da die Dampfbildung einer Flüssigkeit von dem auf ihr lastenden Drucke abhängt, und der Siedepunkt diejenige Temperatur ist, bei welchem die Tension des erzeugten Dampfs dem Drucke der Atmosphäre das Gleichgewicht hält, so lassen sich solche Körper, welche bei einer Temperatur, die ihrem Siedepunkte in freier Luft gleich oder nahe kommen würde, schon eine Zersetzung erleiden, dennoch leicht zur unschädlichen Destillation bringen, wenn man den atmosphä-

rischen Druck mit Hülfe einer Luftpumpe beseitigt, worauf der Siedepunkt herabgehen wird, oder wenn man wenigstens die Destillation in einem auf die fragliche Substanz keinen Einfluß ausübenden Gasstrom, z. B. in Wasserstoffgas, vornimmt.

Trockene Destillation bezeichnet den Zersetzungsvorgang, dem alle organischen Körper unterworfen sind, wenn sie bei Luftabschluß über eine bestimmte, aber für alle verschiedene Temperatur hinaus erhitzt werden. Es ist in dieser Zerlegung ein Mittel gegeben zur Erzeugung einer außerordentlich großen Anzahl neuer einfacherer Verbindungen, deren Herstellung man mit Rücksicht darauf, was vorher über die Reinheit einer Verbindung bei gleichbleibendem Siedepunkt gesagt wurde, in seiner Gewalt hat. Je nach der Natur der verwendeten Substanz, dem Grade der stattfindenden Temperatur, dem allmäligen oder raschen Erhitzen u. s. w. erzeugen sich die verschiedenartigsten Produkte: Verbindungen, welche sich durch ihre Flüchtigkeit der fernern Zersetzung entziehen, Gase und wässerige saure, seltener weingeistartige Flüssigkeiten oder, wenn der erhitzte Körper stickstoffhaltig war, ein neutral oder alkalisch reagirendes Destillat; ferner bilden sich zuweilen Sublimationsprodukte, dann ein öliges braunes unangenehm riechendes Liquidum, Theer, das verschiedene flüchtige, sogenannte empyreumatische oder brenzliche Oele, Harze, campherartige Verbindungen, flüchtige Alkaloïde und noch andere wenig gekannte Stoffe enthält. Ist Wasserstoff und Sauerstoff zuletzt nicht mehr in hinreichender Menge anwesend, um allen Kohlenstoff in flüchtige Verbindungen zu verwandeln, so bleibt dieser von sehr verschiedenem Aussehen und oft charakteristisch für die ursprüngliche Substanz zurück. Beim Hindurchleiten der Dämpfe durch eine weißglühende Röhre wird jede organische Substanz vollständig zerlegt in Kohlenstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserstoff, Wasser, weßhalb auch Wasserstoff und Stickstoff sich bei einigermaßen hoher Temperatur schon entwickeln.

Die Ursache der Veränderung durch Hitze liegt, wie schon angedeutet, in der dadurch gesteigerten Affinität des Sauerstoffs organischer Verbindungen zum Wasserstoff und Kohlenstoff, und des Stickstoffs zum Wasserstoff, da beide sich hier im status nascens begegnen können. Bestand der erwärmte Körper nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, so kann entweder eine Auflösung der Polymerie erfolgen, oder es tritt Kohle aus, oder es erzeugen sich wasserstoffreichere und deßhalb flüchtigere, andererseits kohlenstoffreichere und deßhalb minder flüchtige Kohlenwasserstoffe.

Ist aber die zu zerlegende organische Substanz sauerstoffhaltig, so verliert sie diesen durch dessen Oxydationsbestreben zunächst, weßhalb auch unter den Anfangsprodukten der Zerlegung sauerstoffreicherer Verbindungen meist Säuren, namentlich Essigsäure auftreten. Die dabei in der Retorte zurückbleibende Masse wird sich verhalten wie ein sauerstoffarmer Körper, sie wird also vorzugsweise brenzliche Oele, Brenzkampher, Brenzharze, flüchtige Alkaloïde und Kohlenwasserstoffe entstehen lassen.

Besonders erwähnenswerth ist die Umwandlung, welcher die Hydrate

mancher Säuren in höherer Temperatur ausgesetzt sind. Sie zerfallen dabei in neue sogenannte Brenz- oder Pyrosäuren mit geringerem Sauerstoffgehalt, neben Bildung von Wasser und Kohlensäure, oder sie werden nur zu wasserfreien Säuren. Die Citronensäure $C_{12} H_8 O_{14}$ liefert durch Ausscheiden von 2 Aequivalenten Wasser die Akonitsäure $C_{12} H_6 O_{12}$, diese durch Elimination von 2 Aeq. Kohlensäure die Itakonsäure $C_{10} H_6 O_8$; die Weinsteinsäure gibt bei 130° ihr Hydratwasser ab.

Endlich ist es noch als eine wichtige Quelle höchst interessanter Verbindungen anzuführen, wenn gewisse Körper, wie die sogenannten Kohlenhydrate oder viele flüchtige Säuren der gleichzeitigen Einwirkung der Wärme und der Alkalien oder alkalischen Erden ausgesetzt werden. Zucker, Stärke, Gummi geben bei der Destillation mit Aetzkalk Aceton und eine andere aus 4 bestimmten Verbindungen bestehende Flüssigkeit, das Metaceton. Die Salze jener flüchtigen Säuren mit den genannten Basen, z. B. essigsaurer Kalk, propionsaurer Baryt $BaO + C_6 H_5 O_3$ erzeugen kohlensaures Alkali und Aceton, Propion ($C_5 H_5 O$), Sauerstoffverbindungen von Kohlenwasserstoffen, deren noch mehrere auf diesem Wege dargestellt worden sind, und die den Namen Ketone führen. Werden dagegen die Säuren mit überschüssigem Alkali erhitzt, so wird aller Sauerstoff zur Bildung von Kohlensäure verwendet und es bleiben Kohlenwasserstoffe von gleichem Kohlen- und Wasserstoff-Gehalt übrig, wie z. B. die Säuren der Formel $C_n H_n O_4$ (siehe später) meistens Propylen $C_6 H_6$ liefern. Benzoësäure $HO . C_{14} H_5 O_3$ gibt Benzol $C_{12} H_6$ und $2 (Ca O, CO_2)$.

Unter dem Einflusse des galvanischen Stroms erleiden organische Verbindungen ebensowohl wie die unorganischen eine Zerlegung, indem in der Regel der am positiven Pol ausgeschiedene Sauerstoff in dem Entstehungsmomente besonders stark oxydirende Eigenschaften annimmt, so daß unter Entwickelung von Kohlensäure und Wasser aus der Verbindung oft neue interessante Produkte entstehen, welche nicht ohne Bedeutung sind für die Zusammensetzungsweise des elektrolysirten Körpers. Durch die Einwirkung einer sechselementigen Kohlenzinkbatterie auf eine Lösung des valeriansauren Kalis erhielt Kolbe zwei Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_8 H_8$ und $C_8 H_9$, von denen letzterer, wenn man überhaupt die Säuren der Formel $C_n H_n O_4$, zu welcher Reihe die Valeriansäure gehört, als gepaarte Oxalsäuren betrachten will, $HO . C_8 H_9 \frown C_2 O_3 = C_8 H_9 + 2 CO_2 + H$, als Valyl, als der eine gepaarte Bestandtheil der Valeriansäure angesehen werden kann. Die Wiederholung dieser Zerlegungsmethode hat namentlich für einige Säuren der angeführten Reihe ähnliche Resultate geliefert.

Die Zerlegung organischer Verbindungen kann ferner durch die Fermente erreicht werden, worunter man organische Stoffe versteht, die, selbst in Umsetzung begriffen, andere mit ihnen in Berührung kommende Körper ebenfalls zur Auflösung des Verbindungsverhältnisses ihrer Bestandtheile veranlassen. Hierbei findet das Eigenthümliche statt, daß die Fermente dem sich mitzersetzenden Körper weder etwas entziehen, noch etwas an denselben abgeben, daß vielmehr

ein völlig getrenntes Nebeneinanderherschreiten der beiden Zersetzungen erfolgt. Als Typus solcher Fermente kann die Hefe betrachtet werden, welche zuckerhaltige Flüssigkeiten in Alkohol und Kohlensäure zerlegt, während sie selbst zugleich eine hiervon ganz unabhängige Veränderung erleidet.

Den Fermenten ähnlich wirkend und auch oft als solche bezeichnet verhalten sich die Contactsubstanzen, worunter man Stoffe zu verstehen hat, welchen die bis jetzt unerklärte Fähigkeit eigen ist, allein durch ihre Anwesenheit, und ohne selbst eine Zersetzung zu erleiden, die Zersetzung anderer sie berührender Körper herbeizuführen. Die Wirkung der Schwefelsäure auf Stärkemehl kann als Beispiel hier aufgeführt werden. Das Weitere über Fermente und Contactsubstanzen wird im Folgenden, wo die Vorgänge der Gährung, Verwesung und Fäulniß besprochen werden, Erwähnung finden.

Mit dem Erlöschen der Lebensthätigkeit aller organischen Individuen ist die Materie derselben, wenn sie dem Zutritt von Luft, Feuchtigkeit und einer innerhalb bestimmter Grenzen liegenden Temperatur nicht entzogen bleibt, einer Veränderung unterworfen, die sich, durch äußere Umstände mannigfach modificirt, durch verschiedene Erscheinungen und Umsetzungsprodukte bekundet. Man begreift die hierher gehörigen Erscheinungen allgemein unter der Bezeichnung: freiwillige Zersetzung, Selbstentmischung.

Eine Klasse von Erscheinungen ist diejenige, bei welcher der atmosphärische Sauerstoff, vielleicht durch die Vermittelung des Wassers übertragen, die Hauptursache der Veränderung ist und nach eingeleiteter Zersetzung in seiner Wirkung fortfährt, wo also ein langsamer Oxydationsprozeß statt findet, durch welchen ein Theil des Kohlen- und Wasserstoffs in Kohlensäure und Wasser, und, wenn die Substanz stickstoffhaltig ist, des Stickstoffs in salpetrige Säure oder Salpetersäure übergeht, während andere Mengen des Stickstoffs frei entweichen oder sich mit Wasserstoff zu Ammoniak vereinigen. Man pflegt die Art dieses ganzen Vorgangs mit dem Namen Verwesung oder Vermoderung zu bezeichnen.

Andere organische Materien haben nach aufgehobener Lebensfunktion die Eigenthümlichkeit, durch eine äußere Anregung eine Umsetzung ihrer Atome zu bestehen, die, einmal eingeleitet, ohne fernere Mitwirkung dieser äußern Ursache (des feuchten Sauerstoffs) sich weiter fortsetzen kann: die sich von weit rascherem Verlaufe zeigt und mit der Entwickelung von meist sehr übelriechenden Gasen, herrührend von einem Gehalt an Stickstoff, Schwefel und Phosphor begleitet ist. Hierher gehören namentlich die sehr stickstoffreichen Substanzen, wie die Proteïnstoffe beider Reiche, die leimgebenden Materien, der Schleim und die Excremente der Thiere, die Galle, das Gehirn u. s. w. Diese Art der Zersetzung bezeichnet man mit Fäulniß. Sie ist immer von dem Auftreten mikroskopischer Organismen begleitet.

Eine dritte Art organischer Materien ist für sich allein der Zersetzung, der Fäulniß nicht fähig, unterzieht sich aber sehr leicht derselben, wenn ein faulender, also schon in Zersetzung begriffener stickstoffhaltiger Stoff mit ihnen in

Berührung kommt. Diesen Akt der Umsetzung, bei welchem nur eine andere Gruppirung der Atome erfolgt und sich nur geruchlose gasförmige Produkte entwickeln, nennt man Gährung und diejenige Substanz, welche selbst in Zersetzung begriffen, dieselbe auch in dem benachbarten Körper einleitet, ohne dabei irgend welche chemische Affinität zu den Gährungsprodukten geltend zu machen, Ferment oder Gährungserreger.

Unter allen Gährungserscheinungen hat man diejenigen am genauesten studirt, welche man mit der Bezeichnung der geistigen Gährung umfaßt, die sich dadurch bestimmt charakterisiren läßt, daß darunter stets eine, durch den Einfluß von Hefe als Ferment bewirkte, Umwandlung zuckerhaltiger Flüssigkeiten in Alkohol und Kohlensäure zu verstehen ist, ein Prozeß also, welcher der Bereitung von Wein, Bier, Branntwein u. s. w. zu Grunde liegt. Gestützt auf die Analogie derjenigen Wirkungen, wie sie bei der geistigen Gährung das Ferment auszuüben im Stande ist, hat die neuere Chemie eine größere Anzahl von Zersetzungserscheinungen kennen gelehrt, die sie als Folge eines Gährungsprozesses betrachtet wissen will. Hierdurch ist der Begriff der Gährung ein sehr erweiterter geworden, und Ferment und Gährungsmaterial sind darnach nur noch allgemeine Bezeichnungen geblieben.

Außer den sogenannten Kohlenhydraten (siehe später), welche durch Hefe Käse, Labmagen oder Schwefelsäure eine Veränderung erfahren, hat man z. B. auch die Bildung von Harnstoff aus frischem Menschenharn mittelst Salpetersäure, die Erzeugung von essigsaurem und kohlensaurem Alkali aus dem Kalisalz der Weinsänre mittelst Ferment und viele andere ähnliche Vorgänge zu den Gährungserscheinungen gezählt.

Der Rohrzucker geht durch Gegenwart von Säuren in Traubenzucker, durch Hefe in Alkohol und Kohlensäure, durch die Proteïnsubstanzen anfangs in Milchsäure, Schleim und Mannit, später in Buttersäure über.

Die meisten Pflanzenstoffe enthalten die Bedingungen zur Gährung in sich, indem in dem stets Stickstoff enthaltenden und leicht der Veränderung unterworfenen Safte derselben das Ferment, und in dem Stärkemehl oder dem Zuckergehalt das Gährungsmaterial, die gährungsfähige Substanz anwesend ist. Die Zersetzungsprodukte können sehr verschieden sein, je nach der Natur des angewandten Ferments; nicht alle Gährungserreger sind geeignet, auch in jeder gährungsfähigen Substanz eine Umsetzung einzuleiten, vielmehr gibt es für einzelne Materien nur ganz bestimmte Fermente, während deren für andere wiederum mehrere zugleich existiren. Die Zersetzung kann zuweilen eine sehr verwickelte sein, wenn auch die Zersetzungsprodukte des Ferments sich denen des gährenden Materials beimischen, oder selbst auch neue Zerlegungen des ersten Gährungsprodukts hinzukommen.

Aber alle diese dem Begriffe der Gährung unterstellten Erscheinungen sind ihrem Wesen nach noch nicht genügend erkannt worden. Die wichtigsten der verschiedenen Ansichten hierüber sollen hier kurz angedeutet werden.

Die auffallende Wirkung, welche dem Platin in fein zertheilter Form als

sogenannter Platinschwamm, oder wie es aus seinen Auflösungen durch Zink gefällt erhalten wird, zukommt, Alkohol rasch in Essigsäure überzuführen und sogar unter Feuererscheinung zu verbrennen und leicht zersetzbare Verbindungen, wie das Wasserstoffsuperoxyd (S. 65) in seine nähern Bestandtheile zu zerlegen, ferner die Verwandlung des Zuckers durch Hefe, die des Alkohols in Aether und Wasser durch Schwefelsäure u. s. w., ohne daß diese zerlegenden Substanzen sich chemisch verändern, schreibt Berzelius einer verborgenen Kraft zu, welche nach seiner Meinung nicht allein von solchen Körpern ausgeübt werde, die dabei wie das Platin unverändert bleiben, sondern auch von solchen, die dabei eine Selbstveränderung oder gänzliche Zerstörung erleiden, und nennt diese in ihrer Wirkungsweise unbekannte Kraft Katalyse, und den Vorgang der Zersetzung katalytischen Prozeß. Mitscherlich, welcher derselben Ansicht ist, bezeichnet jene Zersetzung wie Verbindung bewirkenden Materien als Contactsubstanzen und den Prozeß selbst als eine chemische Zersetzung oder Verbindung durch Contact. Beide weichen nur darin von einander ab, daß ersterer die Hefe als ein durch den atmosphärischen Sauerstoff anfänglich veränderten Pflanzenleim ansieht, der in seiner Wirkung auch durch andere stickstoffhaltige Materien organischen Ursprungs ersetzt werden könne, während dieser die Hefe, welche jene Zerlegung hervorruft, als eine Pflanze bestimmt hinstellt, die aber, weil dafür alle Analogie fehle, nicht durch ihre Lebenskraft auf den Zucker wirke, sondern ganz so, wie das Kupferoxyd das chlorsaure Kali in Sauerstoff und Chlorkalium zerlege, die Verwandtschaftskraft, welche im Alkohol und in der Kohlensäure größer sei, als im Zucker, zur Thätigkeit bringe.

Liebig sieht in dem Gährungsprozeß eine chemische Metamorphose, welche von einer ganz besondern Kraft, der Uebertragung der Bewegung des Moleküls der einen Verbindung auf das der andern hervorgebracht wird. Die der Lebensthätigkeit entzogenen und sich selbst überlassenen fäulnißfähigen Materien, die durch den Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffs unter der gleichzeitigen Mitwirkung von Wärme und Feuchtigkeit einer allmäligen Umsetzung ihrer Atome unterworfen sind, bergen eben in dieser innern Thätigkeit, Gleichgewichtslosigkeit, jene Kraft, welche die Zersetzung anderer, sie berührender, nicht fäulnißfähiger Körper veranlassen soll, die für sich allein diese Veränderung durch den bloßen Zutritt des Sauerstoffs nicht erleiden würden. Liebig definirt die Fäulniß als die durch eine äußere Ursache angeregte Zersetzung eines organischen Körpers, welche, einmal eingeleitet, ohne fernere Mitwirkung dieser äußern Ursache sich von selbst durch die ganze Masse des faulenden Stoffes hindurch fortsetzen kann, — und die Gährung als die Zersetzung stickstofffreier oder stickstoffhaltiger Körper, welche für sich der Fäulniß nicht fähig, in Berührung mit faulenden Substanzen in Fäulniß übergehen.

Eine dritte Ansicht über die Gährung, welche von Cagniard-Latour, Schwann, Ure, Kützing, Quevenne u. A. unterstützt wurde, hält dieselbe für einen Vegetationsprozeß, indem die Ursache der geistigen Gährung in

Körpern organischer Natur liege, deren Entstehungsweise selbst bei den organischen eine ungewöhnliche sei. Es ist Thatsache, daß alle Gährung zuckerhaltiger Pflanzensäfte zugleich von dem Erscheinen einer Materie (Hefe) begleitet ist, welche den Fortgang der geistigen Gährung nicht allein außerordentlich fördert, sondern dieselbe sogar auch in andern noch nicht in Umsetzung begriffenen, Zucker enthaltenden Flüssigkeiten einzuleiten fähig ist. Da nun mit dem ersten Erscheinen organischer Gebilde auch immer der Eintritt der Gährung zu beobachten ist, so liegt die Annahme nahe, diese der Bildung, Entwickelung und Vermehrung jener Körperchen zuzuschreiben, und die zuckerhaltige Flüssigkeit als den Boden zu betrachten, in welchem die zahllosen, Luft und Wasser erfüllenden Keime lebender Organismen ihre Nahrung finden und somit durch Stoffentziehung jene Zersetzung veranlassen, die durch das Auftreten von Alkohol und Kohlensäure so bestimmt charakterisirt ist.

Die Reduction (Entziehung von Sauerstoff und Salzbilder ohne Substitution) ist bei den organischen Verbindungen noch im Ganzen sehr wenig ausgeführt worden, da in der Regel bei derartigen Versuchen auch ein Zerfällen der zu isolirenden Atomengruppe stattfindet, wenigstens der zur Reduktion angewendete Körper in den übrigbleibenden Theil eintritt, oder doch einen seiner Bestandtheile an denselben abgibt. Dies gilt von dem Wasserstoff im status nascens, dem Schwefelwasserstoff, den Schwefelalkalien, der schwefligen Säure, den Metallen der Alkalien u. a. Eine gute Reductionsmethode würde den wichtigsten Aufschluß über die Natur vieler organischen Verbindungen, namentlich über die Radicale derselben geben, und es verdient deßhalb die Herstellung des für die Radicaltheorie so wichtig gewordenen Kakodyls aus seiner Chlorverbindung mittelst Zink (Bunsen) die ernsteste Aufmerksamkeit, und um so mehr, da es durch die Einwirkung desselben Metalls, resp. dessen Amalgams, auf die Jodverbindungen von Methyl, Aethyl und Amyl Frankland geglückt ist, diese Kohlenwasserstoffe zu isoliren.

Schließlich bewirkt auch das Licht noch chemische Verbindungen wie Zersetzungen, und zwar hat man gefunden, daß den blauen, violetten, lavendelgrauen, an der Grenze des wahrnehmbaren Bildes, und selbst den jenseits dieser Grenze liegenden unsichtbaren Strahlen die größte chemische Wirkung eigen ist (v. S. 30). Die Wichtigkeit des Lichts für das Wachsthum der Pflanzen ist schon berührt und bei der dabei vorgehenden Zerlegung der Kohlensäure seiner großen analysirenden Kraft gedacht worden. Die herrliche Benutzung in der Darstellung der Lichtbilder ist allgemein bekannt. Obwohl über die chemische Wirkung des Lichts eine reiche Litteratur vorhanden ist, so hat dieselbe doch noch zu wenigen Resultaten geführt. Um so ergiebiger scheinen die Untersuchungen der auf die Drehungsebene des polarisirten Lichts Einfluß habenden organischen Körper, wie Zucker, Dextrin, die ätherischen Oele, werden zu wollen, wovon kurz bei diesen Substanzen die Rede sein soll.

Ungeachtet des enormen Materials, das jährlich aus den chemischen Laboratorien zusammengetragen wird, ist es doch bis heute noch nicht möglich, eine Eintheilung der zahlreichen organischen Körper nach bestimmtem chemischem Systeme durchzuführen. Es sind daher in dem Folgenden die einzelnen Körper in derjenigen Folge abgehandelt worden, wie sie in ihren, durch gemeinsame Charaktere bezeichneten Gruppen sich am einfachsten und am natürlichsten an einander zu reihen scheinen.

Specieller Theil.

Die allgemeinen stickstofffreien organischen Pflanzenbestandtheile.

Es treten in den Pflanzen eine Reihe von Körpern auf, welche alle keinen Stickstoff enthalten und unter Anderen dadurch eine große Uebereinstimmung bekunden, daß die Mehrzahl derselben gleichsam als Hydrate des Kohlenstoffs angesehen werden könnten, wenn Wasserstoff und Sauerstoff in ihnen wirklich in der Form von Wasser anwesend wären, da ihre allgemeine Formel $C_m H_n O_n$ ist. Zu dieser Klasse von Verbindungen gehören die Cellulose, die Stärke-, Gummi-, und Zuckerarten, denen sich dann noch durch den allgemeinen Charakter, nicht durch die Zusammensetzung, die Pectinsubstanzen anreihen. Allen diesen Körpern mangelt eine entschieden saure oder basische Natur, so daß es in manchen Fällen schwierig ist, eine Formel für ihre wahre Zusammensetzung zu geben. Doch scheint der Ausdruck $C_{12} H_{10} O_{10}$ mit oder ohne Wassergehalt für die meisten gültig zu sein; sie wären also dann isomere Körper. Sie machen eine Klasse der sogenannten indifferenten Verbindungen aus, wohin man außerdem noch rechnet die eiweißartigen Körper, die ätherischen Oele, die Harze, die Extractivstivstoffe und die Farbstoffe. Sie haben als vegetabilische Nahrungsmittel in dem animalischen Körper eine wichtige Rolle zu spielen, indem sie wahrscheinlich das Material zur Fettbildung abgeben. Liebig betrachtet sie außerdem noch als wesentliche Respirationsmittel, d. h. als die durch ihre Verbindung mit Sauerstoff beim Athmungsprozeß die thierische Wärme mitbedingenden Substanzen, die außer zur Fetterzeugung keinen Antheil an der Constitution der organisirten Produkte des Thierkörpers nehmen. — Unter dem Einfluß von verdünnten Säuren, der Diastase, der Hefe gehen die Körper der Formel $C_m H_n O_n$ in Traubenzucker über, beim Erhitzen hinterlassen sie einen sehr kohligen Rückstand unter Ausgabe von Wasser und saurer, theerartiger Flüssigkeiten; durch Oxydation gehen sie meist in Zuckersäure, auch in Schleimsäure, endlich aber alle in Oxalsäure über.

Cellulose $C_{12} H_{10} O_{10}$.

Holz oder Pflanzenfaser, Pfanzenzellenstoff ist diejenige Substanz, welche das feste Gerippe, das Skelett der Pflanzen bildet, und je nach

der Art und der Abstammung als Holzfaser, Hanf, Flachs, Mark, Bast, Baumwolle u. s. w. benannt wird. Das Skelett der Pflanzen besteht bei dem jungen Individuum aus aneinander liegenden Häutchen, welche Zellen von verschiedener Form bilden und aus einer Reihe verbundener Zellengefäße röhrenartige Organe erzeugen. Zwischen und in diesen Gefäßen und Zellen sind verschiedenartige flüssige organische stickstoffhaltige und stickstofffreie Substanzen nebst unorganischen Salzen anzutreffen, welche der Pflanze, oder doch derselben, so lange sie noch jung ist, die weiche, saftige Beschaffenheit verleihen und viele als wichtige Nahrungsmittel geeignet machen. Hierbei wird von dem thierischen Körper die unverdauliche Zellensubstanz wieder ausgeschieden. Mit der Zeit verändern sich aber diese Verhältnisse bei vielen Pflanzen; es lagern sich aus dem flüssigen Inhalt allmälig feste Substanzen ab, welche sich an der Wand der Gefäße absetzend, diese fester und fester machen, so daß dadurch dasjenige entsteht, was wir Holz nennen. Die sich ablagernde Substanz ist die incrustirende genannt worden, auch Lignin, Lignose, Holzsubstanz; ihre Materie ist aber wohl bei den verschiedenen Pflanzen keine übereinstimmende; sie konnte noch nicht isolirt dargestellt werden. Die neben der Lignose Payen's in den Zellen und Gefäßen noch anwesenden Stoffe sind Gummi, Pflanzenschleim, Proteïnstoffe, Harze, Fette, Wasser, Stärke, Zucker, Salze u. s. w.

Die Cellulose ist eine weiße, lockere, geruch- und geschmacklose Substanz, die in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Alkalien und Säuren unlöslich ist, und deßhalb durch Digestion der Pflanzentheile mit diesen verschiedenen Flüssigkeiten dargestellt werden kann. Sie findet sich am reinsten in dem Mark der Pflanzen, in der Baumwolle, im Papier, im Leinen u. s. w. und ist auch in den fleischigen Früchten, in den Saamen der Getreidearten, in den Kartoffeln, in den Datteln, Moosen, Champignons, überhaupt in den verschiedensten Pflanzentheilen enthalten. Immer aber findet man, daß die Zusammensetzung der Faser aller Pflanzen dieselbe ist, daß sie nämlich in 100 Theilen 44,4 C, 6,2 H und 49,4 Sauerstoff enthält. Neuerer Zeit ist die Hülle einiger niederen Thiergattungen, wie der Ascidien, als zum Theil aus Cellulose bestehend erkannt worden. Die durch Anwendung verschiedener Reagentien dargestellte Cellulose färbt sich mit Jod blau, was aber auch in einer hierdurch bewirkten theilweisen Umwandlung in eine Art Stärke seinen Grund haben kann; außer einigen Pflanzenarten, welche sich unmittelbar mit Jod blau färben, scheint diese Eigenschaft den übrigen Pflanzen erst nach Behandlung mit Schwefelsäure eigen zu sein.

Chlor und die unterchlorigsauren Salze (Chlorkalk) zerstören die Pflanzenfaser außerordentlich leicht durch Oxydation (Chlorbleiche), verdünnte Salzsäure verändert sie nicht; concentrirte kalte Schwefelsäure verwandelt sie zuerst in Dextrin, dann in Traubenzucker, und erzeugt zugleich damit je nach der Dauer der Einwirkung verschieden gepaarte Holzschwefelsäuren, welche mit 1 Aeq. Basis Salze bilden und als syrupdicke saure herbe Massen isolirbar sind. Heiße Schwefelsäure erzeugt unter Schwärzung der Masse Kohlensäure und

schweflige Säure. Concentrirte Salpetersäure oder eine Mischung derselben zu einem Theil mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure verwandelt nach kurzer Zeit die Pflanzenfaser, die rasch wieder nach der Einwirkung gut ausgewaschen sein muß, in sogenannte Schießbaumwolle oder Pyroxylin C_{24} H_{17} O_{17} $+ 5 NO_5$ (Schönbein), einen in Aether und essigsauren Aethern auflöslichen, sehr entzündlichen und unter rascher Erhitzung vollständig und schnell verbrennenden Körper, der in manchen Fällen das Schießpulver ersetzen kann. Die Auflösung in Aether heißt Collodium, das, weil nach dem Verdampfen des Aethers an der Luft die Schießbaumwolle in zusammenhängender Schicht zurückbleibt, zur Schließung von Wunden und Herstellung sehr leichter Luftballons u. A. Anwendung findet. Jene Wirkung der Salpetersäure auf Cellulose war schon an dem vor 20 Jahren dargestellten Xyloidin Braconnot's erkannt worden. Heiße concentrirte Salpetersäure löst die Pflanzenfaser auf und erzeugt damit Korksäure C_8 H_6 O_3 $+$ HO, ein weißes, körniges, geschmackloses Pulver, das sich ebenfalls bei der Einwirkung der kochenden Salpetersäure auf Stearin- oder Margarinsäure, namentlich aber auch auf die Korksubstanz, das Suberin des Korks, erzeugt, worunter man die Rinde der Korkeiche (quercus suber) versteht. Die mit Kalk der trockenen Destillation unterworfene Korksäure liefert ein schön riechendes Oel, Suberon C_8 H_7 O genannt.

Aetzalkalien mit der Holzfaser zusammengeschmolzen und bis zur Rothgluth erhitzt, sollen neben Entwickelung von Wasserstoffgas reichlich Oxalsäure erzeugen; nach einer andern Angabe bildet sich durch Kali in höherer Temperatur zuerst Ameisensäure und später Ulminsäure.

Mit dem Namen Medullin ist das Skelett des Pflanzenmarks, mit Fungin das der Schwämme, mit Pollenin der gereinigte Staub der Blüthen-Staubbeutel benannt worden.

Die Benutzung der Pflanzenfaser des Hanfs, des Flachses, der Baumwolle u. s. w. zu Geweben und Papier ist allgemein bekannt. Bei der Zubereitung derselben zu Geweben müssen zunächst die incrustirenden Stoffe entfernt werden, was durch gewisse mechanische Vorrichtungen, sowie durch einen Gährungsprozeß erreicht wird, indem man z. B. die Hanf- und Flachsstengel mit Steinen beschwert in stehendem Wasser oder in Bächen bis zum Eintritt der Fäulniß liegen läßt, wodurch die die Faser zusammenhaltenden Proteïnstoffe, unter Erzeugung der immer die Fäulniß begleitenden übelriechenden Gasen vernichtet werden. Dieser Vorgang heißt die Wasserröste zur Unterscheidung von der Luftröste, bei welcher die in einzelnen Büscheln aufgesetzten Stengel unter häufigem Begießen mit Wasser der Wirkung der Atmosphäre ausgesetzt werden. Die darauf folgenden Operationen bestehen in dem Trocknen, dem Brechen der holzigen Theile, in dem Schwingen zur Entfernung des Holzstaubs und in dem Hecheln, wodurch die Fasern vollständig frei gemacht und möglichst von einander getrennt werden.

Das Bleichen der Pflanzenfaser, sei es des Garns oder des Gewebes, ist

je nach dem Ursprung der Faser ein abweichendes, kommt aber im Allgemeinen darauf hinaus, daß das von der Weberschlichte (Mehl, Leim, gekochte Kartoffeln, Fett) durch Gährung befreite Material entweder der Rasenbleiche oder der Chlorbleiche unterworfen wird. Bei dem ersteren und älteren Verfahren wechselt der Bäuch- oder Bückprozeß, d. h. eine Behandlung der Waare mit siedender Potaschenlauge, mit der Einwirkung der Atmosphäre (Bleichrasen) und der Anwendung von Sauerbädern ab, bei dem andern neueren, bei welchem ein rascheres Resultat erzielt wird, kommt der Bäuchprozeß mit der Anwendung einer Chlorkalklösung und einem Sauerbad in Verbindung, wobei ganz besonders auf das vollständige Auswaschen des Chlors geachtet werden muß, weil sonst durch Bildung von Salzsäure die Faser mürbe werden würde.

Papierfabrikation. Das Material zur Fabrikation des Papiers sind leinene Lumpen für Schreib- und Druckpapier und baumwollene für Fließ- und Packpapier, graue Pappe u. s. w. Die sortirten, zerschnittenen, entstäubten, gewaschenen und mittelst eines durch Dampf geheizten schwach alkalischen Bads ausgelaugten Lumpen werden entweder durch einen Fäulnißprozeß in ihren Fasern aufgelockert (was aber jetzt nur noch selten geschieht) oder sie werden durch Stampfen im feuchten Zustande zerkleinert; Halbzeug. Die vollständige Zertheilung geht in dem sogenannten Holländer vor sich, ein kastenartiger Raum, in welchem das Halbzeug durch ein System von gegeneinander geneigten Messern unter fortwährender Erneuerung des Wassers zu Ganzzeug verarbeitet wird. Hierauf folgt das Bleichen der Papiermasse durch Chlor in besonders dazu eingerichteten Kammern, sorgfältiges Auswaschen der entstandenen Chlorwasserstoffsäure und endlich die Zugabe einer alkalischen Lösung von unterschwefligsaurem Natron, Antichlor, um die letzten Antheile von Chlor und Salzsäure zu entfernen, indem sich dadurch Kochsalz und schwefelsaures Natron bilden, die leicht fortgewaschen werden können. Die so vorbereitete Masse wird nun entweder durch viereckige Drahtsiebe geschöpft und zwischen Filzplatten zum Theil ausgetrocknet und gepreßt, oder es wird das Papier durch Maschinen erzeugt, welche den flüssigen Brei auf großen feinen, in fortwährender erschütternder Bewegung sich befindenden Metallsieben aufnehmen, denselben dann von einem großen Theil seines Wassers befreit an Filzwalzen abgeben, wo eine weitere Austrocknung und gelinde Pressung erfolgt, so daß nunmehr von diesen das Papier zwischen Dampf geheizten eisernen Walzen zur festen Consistenz gebracht, getrocknet und geglättet wird. Das Beschneiden der Kanten besorgt die Maschine ebenfalls selbst. Das Leimen des Papiers geschieht durch Zusatz von Dextrin oder Stärkemehl und Alaun zu der flüssigen Masse, oder man taucht dasselbe in eine mit Alaun versetzte dünne Leimlösung, wobei der Alaun eine in Wasser unlösliche Verbindung mit dem Klebmittel eingeht und damit das Anhaften des wieder feucht gemachten Papiers verhindert.

Das **Holz** haben wir nach seinen allgemeinen Bestandtheilen schon kennen gelernt. Da der flüssige Inhalt der Gefäße einen verhältnißmäßig sehr kleinen

Theil des Holzes ausmacht, so kommt es, daß die Analyse der sorgfältig getrockneten Hölzer ziemlich genau übereinstimmende Quantitäten ihrer drei Hauptbestandtheile ergeben mußte. Die nachstehenden Analysen sind von Schödler und Petersen ausgeführt worden.

Ahorn (Acer campestr.)	49,80 C	6,31 H	43,89 O
Birke (Betula alba) . .	48,60 „	6,37 „	45,02 „
Eiche (Querc. ruber) .	49,43 „	6,07 „	44,50 „
Fichte (Pin. sylvestr.) .	49,94 „	6,25 „	43,81 „
Kiefer (Pin. picea) . .	49,59 „	6,38 „	44,02 „
Linde (Tilia europ.) .	49,41 „	6,86 „	43,73 „
Tanne (Pin. abies) . .	49,95 „	6,41 „	43,65 „

Die procentische Zusammensetzung der Holzfaser wurde oben zu 44,4 C, 6,2 H und 49,4 O angegeben und es ist nun leicht zu übersehen, in welcher Weise die Holzsubstanz dieses Resultat verändert. Sie enthält mehr Kohlenstoff und Wasserstoff, als die Cellulose, letztern aber nicht in demselben Verhältniß zum Sauerstoff wie die Kohlenhydrate im Allgemeinen. Mit dem Alter des Holzes vermehrt sich die Menge der incrustirenden Substanz gegenüber dem saftigen Inhalt, was in Gemeinschaft mit der Structur der Pflanzenfaser die Festigkeit und Härte desselben bedingt. Diese ist daher bei demselben Holze wie bei dem verschiedener Arten eine sehr verschiedene. Die größere oder geringere Dichtigkeit des Holzes macht es scheinbar schwerer oder leichter, wovon die Menge der in seinen Poren eingeschlossenen Luft die Ursache ist. Luftfreies Holz ist immer schwerer als Wasser und es schwankt das specif. Gewicht desselben zwischen 1,4 und 1,5, während das specif. Gewicht des lufttrockenen Holzes bei diversen Arten zwischen 0,36 (Pappel) und 1,19 (Ebenholz) gefunden wurde. Der Wassergehalt frisch geschlagener Hölzer ging von 18,6 (Hainbuche) bis 51,8 (Schwarzpappel). Der Gehalt an unorganischen Bestandtheilen variirt schon in den verschiedenen Theilen ein und derselben Pflanze und ist von dem betreffenden Boden, auf welchem dieselbe steht, sehr abhängig; er kann über 6 Prozent betragen.

Conservirung des Holzes. Unter dem Einfluß von Luft und Feuchtigkeit geht mit dem Holz, welches stets fäulnißfähige, stickstoffhaltige Stoffe enthält, eine Veränderung der Art vor, daß sich, unter Zurücklassung einer schwarzbraunen bis ganz hellen lockeren erdigen Masse, die man Humus nennt, Kohlensäure daraus entwickelt. Man unterscheidet eine nasse und trockene Fäulniß des Holzes; die erstere ist diejenige, welche sich bei sehr nassem Holze einstellt und den dunkelgefärbten Humus liefert, die trockene Fäulniß, Vermoderung, tritt an dem nur der Luft ausgesetzten Holze ein und erzeugt Humus von gleicher oder hellerer Farbe. — Man hat sich dieser Veränderung des Holzes vorzubeugen bestrebt und zunächst möglichste Austrocknung desselben und Schutz vor zutretender Feuchtigkeit durch Ueberziehen mit Firniß, Oelfarbe, Leinöl, Theer u. s. w. als in vielen Fällen ausreichend erkannt. Da indessen hiermit der Inhalt der Gefäßfasern nicht beseitigt ist, so kann an feuchten

Orten dieses einfache Mittel das Holz dennoch nicht schützen, weßhalb mit dem besten Erfolge die Methode der Auslaugung in fließendem und in heißem Wasser, sowie namentlich die Austreibung der Saftstoffe durch Wasserdampf versucht worden ist, Dämpfen des Holzes. In neuerer Zeit hat man aber das Verhalten jener saftigen Substanzen wie des Holzes selbst, sich mit verschiedenen organischen und unorganischen Körpern zu unauflöslichen Verbindungen zu vereinigen, zur Haltbarmachung benutzt und als hierzu taugliche Materialien kennen gelernt: Kochsalz, Chlorcalcium, Eisen, überhaupt Metallsalze und Eisenvitriol, Alaun, ebenfalls auch in Gemeinschaft mit Eisensalzen, ferner Chlorzink, Theer, Kreosot, holzessigsaures Eisen und Sublimat (Quecksilberchlorid). Diese Substanzen werden entweder als Bäder verwendet, in welchen das Holz längere Zeit liegen muß, oder sie werden mittelst des Luftdrucks oder besonders construirter Maschinen in das zuvor luftfrei gemachte Holz hineingepreßt, oder durch den hydrostatischen Druck in die senkrecht gestellte Holzfaser eingeführt, Verdrängungsmethode.

Die Destillationsprodukte des Holzes sind permanent gasförmig, oder wässerige oder ölartige Flüssigkeiten und zurückbleibende Kohle. Die Quantität dieser Gesammtmassen ist, wie die Qualität der einzelnen Bestandtheile von der Natur des Holzes abhängig, das bei den verschiedenen Baumsorten sehr verschiedenartige Stoffe einschließen kann. Auch ist der Erfolg für die verschiedenen Substanzen ein verschiedener, je nach dem verlangsamten oder beschleunigten Grad der Erhitzung. Bei Dunkelrothglühhitze ist die Destillation beendet. Die Gase bestehen aus einem Gemisch von brennbaren Kohlenwasserstoffen, unter denen sich Grubengas und ölbildendes Gas befinden; das wäßrige Produkt ist anfangs klar und kaum sauer, wird aber allmählig gelblicher und saurer, auf seiner Oberfläche zeigen sich kleine braune ölartige Tröpfchen, die sich nur theilweise in dem Wasser auflösen, Brandöle genannt werden, an Menge stets zunehmen und zuletzt von einer schmierigen zähen, braunschwarzen Masse, den Brandharzen, begleitet sind, welche zusammen mit den Brandölen den Theer ausmachen. In der sauren Flüssigkeit befinden sich Essigsäure und essigsaures Ammoniak (herrührend von dem im Safte stets anwesenden Eiweiß), ferner essigsaures Methyloxyd, Methylalkohol (Holzgeist), Aceton, Pyroxanthin.

Die sehr interessanten, aber noch wenig untersuchten, aus dem Holztheer dargestellten Stoffe, welche vielleicht zum Theil erst als Produkte der weitern Verarbeitung des Theers angesehen werden müssen, sind: Paraffin, ein dem ölbildenden Gase polymerer, vielleicht aber aus mehreren polymeren Kohlenwasserstoffen zusammengesetzter, weißer, krystallinischer Körper. Eupion besteht wahrscheinlich ebenfalls aus einigen polymeren Kohlenwasserstoffen; es ist ein farbloses, schwach aber angenehm riechendes Liquidum. Benzol, Toluol, Chrysén, Pyrén, Xylén und die noch viel weniger bekannten Picamar, Kapnomor, und das indigoartige Pittakal gehören ebenfalls hierher; ferner

das Kreosot, welches, wie es scheint, im reinen Zustand mit Phenol oder Carbolsäure identisch ist.

Ueber den Steinkohlentheer siehe a. O.

Stärkearten. $C_{12} H_{10} O_{10}$.

Stärkemehl, Stärke, Amylum ist die durch das ganze Pflanzenreich wohl am meisten verbreitete Substanz; so enthalten sie vorzugsweise die Kartoffeln, dann neben stickstoffhaltigen Materien in reichlicher Menge die Saamen der Getreidearten, viele Wurzelknollen, die Hülsenfrüchte, die Kastanien, die Rübenarten, das Mark mancher Palmenarten, Obst u. s. w. Obwohl die Stärke verschiedener Pflanzen ein etwas von einander verschiedenes Ansehen unter dem Mikroskop hat, so besteht sie doch bei allen Sorten aus Körnchen, bei welchen ein hohler Raum von concentrischen, oder linsenförmigen, oder eckigen und kantigen Hüllen umgeben ist. Sie ist ein weißes, geruch- und geschmackloses, zwischen den Zähnen knirschendes, sonst aber weich anzufühlendes Pulver von 1,5 spec. Gewicht, das in Wasser unauflöslich ist und in heißem Wasser nur aufquillt und zerplatzt, wobei die Körnchen, wenn die 15- bis 20fache Wassermenge vorhanden ist, so von diesem durchdrungen sind, daß sie aufgelöst erscheinen und das Ganze eine gleichförmige schlüpfrige Masse, den Kleister bildet, der sich sogar filtriren läßt. Noch weiter erhitzt, wird der Kleister immer dünner und ist endlich in die isomeren Dextrin und Traubenzucker übergegangen. Die Größe der Stärkekörnchen ist zwischen 0,185 und 0,002 Millimeter beobachtet worden; bei 100° C erreichen sie im Kleister ungefähr ihr 30faches Volumen, aber ihr Aufquellen beginnt schon im Wasser von 60°. Bei Anwendung einer Kälte von unter 0° scheiden sich die Körnchen wieder aus; getrockneter Kleister ist eine feste, opalartige Masse. Die Darstellung der Stärke geschieht bei uns aus den Kartoffeln oder dem Getreidemehl.

Die Darstellung aus den Kartoffeln, welche 14 bis 24% Stärkemehl, 68 bis 83% Wasser, 4 bis 6% Holzfaser, Zucker, Eiweiß, Harze, Salze enthalten, geschieht auf die Weise, daß sich die in Waschcylindern von Erde sorgfältig gereinigten Kartoffeln durch den mit Sägeblättern auf seiner Oberfläche besetzten Reibcylinder, gegen welchen dieselben angedrückt werden, unter beständigem Wasserzufluß in einen dünnen Brei verwandeln, welcher die Amylum einschließenden Zellen zerrissen enthält. Die weitere Verarbeitung dieses Breies ist nun eine verschiedene. So geschieht die Trennung der Holzfaser von der Stärke in um ihre Axe drehbaren, geneigt liegenden Cylindersieben, worin der an dem höhern Ende aufgegebene Brei hier unter Wasserzufluß mit Bürsten gegen das dichte Drahtgeflecht gedrückt wird; ein tiefer liegendes ähnliches Sieb, das aber keine Bürstenwalze enthält, trennt nun die Masse in ihre 2 Hauptbestandtheile, in die durchgehende Stärke und die zurückbleibende Faser, wozu ein fortwährender Wasserregen erforderlich ist. Nach einem andern Verfahren (Etienne) geschieht das Auswaschen und Abscheiden der Stärke durch ein

System von parallel über einander befindlichen, auf Rahmen ausgespannten Sieben von verschiedener Feinheit, über welche eine doppelte Kette ohne Ende, die mit verbindenden Gliedern versehen ist, hinweggeht und dann den Brei von dem untersten Sieb auf das obere schafft, während von oben herab ein feiner Regen die Holzfaser an den durch die Maschen hindurchgehenden Stärkekörnchen erschöpft, und diese in die Absatzbottiche führt. Hier setzen sich, nachdem die Flüssigkeit einige Mal gut aufgerührt ist, die gröbern Unreinigkeiten schnell zu Boden, so daß die Ueberfüllung in andere Kufen sehr bald erfolgen kann, worin dann nach einigen Stunden die vollständige Absetzung der Stärke statt gefunden hat. Die obere, unreine, graue Schicht wird abgenommen und wie die untere noch mehrmals einer Reinigung unterworfen; endlich wird die abgetropfte Stärke auf Gypsplatten gelegt, welche ihr einen großen Theil des Wassers entziehen, und darauf in Trockenkammern einer langsam zunehmenden Temperatur ausgesetzt. — Der faserige Rückstand kann als Viehfutter, das Waschwasser durch die in ihm aufgelösten Stoffe als Düngmittel benutzt werden.

Die Fabrikation des Stärkemehls aus den Cerealien beschränkt sich vorzugsweise auf den Weizen, welcher davon 55 bis 75% enthält. Außerdem sind darin aber noch anwesend Kleber, ein stickstoffhaltiger, sehr nahrungsfähiger Körper (s. später), sodann Zucker, Eiweiß, Dextrin, Salze, Wasser und Pflanzenfaser. Nach roherem, ältern Verfahren wird der im Wasser aufgequollene (geschrotene) Weizen, wenn die Körner zwischen den Fingern zerdrückbar geworden sind, durch Walzen zerquetscht, oder in Säcken unter Wasser mit den Füßen getreten, wodurch die Stärke aus dem Kleber vom Wasser fortgeführt wird. Oder: Man leitet auch in den geschrotenen Weizen Gährung ein, wobei sich durch die Zersetzung von Zucker, Gummi und stickstoffhaltiger Bestandtheile Kohlensäure, Milchsäure, Essigsäure und übelriechende Gase erzeugen und der Kleber sich theilweise auflöst. Nach beendigter Gährung läßt man das Sauerwasser von dem Bodensatz ab, der nun ähnlich, wie bei der Kartoffelstärke angegeben, behandelt wird.

Da bei dieser Operation der werthvolle Kleber verloren geht, so ist das neuere Verfahren von Martin jedenfalls vorzuziehen. Hiernach wird das Weizenmehl mit Wasser zu einem Teig geknetet, der im Winter ein bis zwei Stunden, im Sommer kürzere Zeit liegen bleiben muß, ehe es mit den Händen oder auch vermittelst Maschinenarbeit unter Wasserzufluß auf einem Sieb geknetet werden kann, wobei die Stärkekörner das abfließende Wasser milchig trüben. Läuft dieses klar ab, so ist der Teig erschöpft und etwa der vierte Theil des angewandten Gewichts an Kleber zurückbehalten, der nun namentlich mit Mehl bestreut, durch Walzen gewellt und dann gekörnt, sich nach dem Trocknen auf lange Zeit aufbewahren und zu Suppen (Sternnudeln) anwenden läßt. Die Weizenstärke ist feiner, auch theurer als die Kartoffelstärke; jene dient zu bessern Backwaaren und zum Steifen der Wäsche, diese zu gewöhnlicherm Gebäck, in der Form von Kleister besonders zum Appretiren der Gewebe, in der Zeugdruckerei zum Verdicken der Farben, in der Weberei als Weberschlichte, zur Bereitung des Dex-

trins und Stärkesyrups, des Stärkezuckers, in der Buchbinderei, Papierfabrikation u. s. w.

Die Stärke kann sich mit Chlor, Brom und Jod vereinigen. Die Jodstärke bildet sich durch Zusatz einer weingeistigen Lösung zu dem mit Salzsäure angesäuerten Kleister. Sie ist eine tiefblaue Verbindung, die in Wasser auflöslich ist und sich beim Erhitzen entfärbt, indem das Jod sich verflüchtigt. In dieser Verbindung beider hat man ein ebenso charakteristisches wie empfindliches Reagenz auf einen dieser Körper, doch ist dabei zu bemerken, daß diese blaue Färbung an die Anwesenheit von freiem Jod geknüpft ist, weßhalb es nothwendig ist, bei der Prüfung auf eine Jodverbindung, diese erst zu zerlegen.

Auch mit Basen verbindet sich die Stärke; so mit Natron, Kalkerde, Baryt, Bleioxyd zu sogen. Amylaten; z. B. $2 PbO + C_{12} H_{10} O_{10}$. Wird die trockene Stärke bis auf 200° erhitzt, so nimmt sie eine gelbliche Farbe an, und ist dann in das isomere Dextrin oder Stärkegummi übergegangen. Dieselbe Verwandlung erleidet sie auch durch Diastase, welche dann das Dextrin weiter in Traubenzucker umsetzt. Dieselbe Wirkung üben auch verdünnte Säuren auf das Amylum aus. Concentrirte Salpetersäure erzeugt eine der Schießbaumwolle ähnliche Verbindung, nach längerer Einwirkung aber entsteht Zuckersäure und bei Anwendung von heißer, verdünnter Salpetersäure Oxalsäure. Kleister geht beim Stehen an der Luft, sowie durch die Wirkung verschiedener Fermente in Dextrin, dann in Traubenzucker und endlich in Milchsäure über. Die Anwendung des Stärkemehls als Speisemittel gründet sich auf seine Umwandlung in Dextrin und Zucker durch den Magensaft, ein Prozeß, der durch die Bäckerei schon vorbereitet ist, da der in dem Mehl der Getreidearten zugleich anwesende Kleber die Veränderung herbeiführt.

Der **Sago** ist das aus dem Marke verschiedener Palmenarten von Madagaskar, Neuguinea, Ostindien, Japan u. s. w. eingeführte Stärkemehl, das an Ort und Stelle durch einen rohen Schlämmprozeß gewonnen wird und Form und Farbe daher erhält, daß es, noch feucht durch ein weitmaschiges Sieb gedrückt, granulirt und das hierdurch gebildete Korn auf heißen Metallplatten getrocknet wird, wobei die Stärke zum Theil in Kleister übergeht, was dem Produkt seine durchsichtige Beschaffenheit verleiht. Es gibt weiße, rothe und graue Sorten von Sago, woran man den Ort seiner Darstellung erkennen kann. Auch aus dem feuchten, grünen Stärkemehl bereitet man in unsern Gegenden den Kartoffelsago.

Arrowroot ist die Stärke aus der Wurzel von Maranta arundinacea, welche von den Antillen und aus Tahiti eingeführt wird. — Tapioka (Maniok, Cassava, Perlsago) wird in Westindien aus dem giftigen Safte der Jatropha manihot bereitet. Durch die Einwirkung der Hitze wird das Gift darin entfernt. — Inulin (Alantstärke) ist Stärkemehl aus der Wurzel mancher Syngenesisten, wie der Alantwurzel (Inula Helenium), der Wurzelknollen der Dahlien (Georginen) und von Helianthus tuberosus, Leontodon taraxacum. Es ist in kaltem Wasser schwer, leicht aber in siedendem

Wasser löslich, ohne Kleister zu bilden. — Lichenin (Moosstärke) kommt im isländischen Moos, doch auch in andern Flechtenarten vor.

Paraamylum ist eine sich in dem Infusorienthier Euglena viridis vorfindende weißkörnige, in Dextrin und Zucker verwandelbare Stärkeart.

Gummiarten.

Mit dem Namen Gummi bezeichnet man eine Reihe von Körpern, welche fertig gebildet in vielen Pflanzen vorkommen, im wässerigen Zustand kleberig schleimig und geschmacklos sind, und durch Alkohol niedergeschlagen werden. Die im Wasser auflöslichen hierher gehörigen Körper machen die Klasse der eigentlichen Gummiarten aus, die darin unlöslichen sind mit dem Namen Pflanzenschleim belegt. Durch die Einwirkung von Salpetersäure geben sie neben Oxalsäure nicht Zucker-, sondern Schleimsäure. Eine dritte Gummiart ist das Dextrin, dessen Vorkommen in Pflanzen noch nicht mit Sicherheit erwiesen ist, aber künstlich aus Stärkemehl dargestellt werden kann. Alle scheinen dieselbe Zusammensetzung $C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$ zu haben.

Das **Dextrin** bildet sich 1) durch Erhitzen (Rösten) der Stärke in Metalltrommeln bis zu 150°—160°, wobei es eine gelbe bis braune Farbe annimmt, 2) durch Befeuchtung von 400 Theilen Stärke mit 1 Th. Salpetersäure und 20 Th. Wasser und vorsichtiges Erhitzen bis auf 150° (Leiocom); 3) durch Erhitzen von roher Diastase (Gerstenmalz) mit dünnem Kleister bis auf 70°—80°, so lange als die Blaufärbung durch Jod noch erfolgt, und nachherigem Eindampfen bis zur Syrupconsistenz; 4) durch die Wirkung heißer verdünnter Schwefelsäure. Das auf verschiedene Weise dargestellte feste Dextrin ist gelb bis dunkelbraun, dem arabischen Gummi ähnlich, in Wasser auflöslich, unlöslich in starkem Alkohol und in Aether, wird durch Bleiessig und durch Gallussäure nicht gefällt und erzeugt in alkalischer Kupferlösung keinen Niederschlag. Seine wässerige Lösung dreht den polarisirten Lichtstrahl rechts, daher sein Name. — Nach der oben angeführten 3. Bereitungsweise ist das Dextrin zuckerhaltig und wird als solches dann besonders als Zusatz zu Backwerken, Chocolade, bei der Fabrikation von Bier, Wein und Syrup benutzt. Außerdem dient es zum Andicken der Farben in der Kattun- und Tapetendruckerei, bei der Fabrikation des Papiers, als Weberschlichte, und ist ein wichtiger Bestandtheil der Nahrungsmittel.

Zu den eigentlichen Gummiarten gehören: das arabische Gummi oder Arabin und das Kirschgummi oder Cerasin, welche, von den Acacia- und Prunus-Arten durch die Rinde ausgeschieden, an der Luft erhärten. Mit einer alkalischen Kupferlösung erzeugen sie einen blauen Niederschlag.

Arabin entstammt mehreren Acacia-Arten Arabiens, Aegyptens und Nubiens und ist je nach dem Grade der Reinheit farblos, durchsichtig bis braun und durchscheinend, glasglänzend, in Wasser leicht löslich und daraus durch Alkohol fällbar, geschmack- und geruchlos; wird durch Säuren in Trauben-

zucker verwandelt. Eisenvitriol bildet damit einen gallertartigen, pomeranzengelben, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weißen, mit kieselsaurem Kali ebenfalls einen weißen Niederschlag. Die wässerige Lösung dreht den hindurchgehenden polarisirten Lichtstrahl sehr deutlich nach links, wenn sie aber mit verdünnter Schwefelsäure behandelt ist, nach rechts. Das Arabin dient als Kleb- und Verdickungsmittel. Mit ihm sehr übereinstimmende Arten sind das Senegal- und Geddagummi.

Das **Cerasin** (Kirschgummi) löst sich nicht ganz in Wasser, hat eine bräunliche Farbe, ist sonst dem arabischen Gummi ähnlich, zeigt aber nicht die bei diesem angegebenen Reaktionen, bildet aber mit Zinnchlorid eine steife Gallerte. Wahrscheinlich stimmt das Gummi der Pflaumen-, Aprikosen-, Mandel- und Pfirsichbäume mit dem Kirschgummi überein.

Unter **Pflanzenschleim** (Bassorin) versteht man den sich in vielen Pflanzen, namentlich in dem Saamen, in den weichern Stengeln, Blättern, Wurzeln u. s. w. vorfindenden klebrigen Saft, der immer mit Gummi vermischt zu sein scheint, in Wasser nur aufquillt und sich nur auf Zusatz von Salzsäure darin löst; ebenso ist er in Alkohol und Aether unlöslich; man sieht ihn für eine Verbindung von Gummi mit Kalksalzen an. Verdünnte Säuren erzeugen Traubenzucker, Salpetersäure erzeugt Schleimsäure, zuletzt Oxalsäure. — Die bekanntesten Pflanzenschleime sind: Traganthgummi, Quittenkern-, Leinsaamen-, Flohsaamenschleim, Salep, Althäschleim.

Die Zuckerarten. $C_{12} H_{10} O_{10} + x. aq.$

Mit dem Namen Zucker bezeichnet man diejenigen süßen Stoffe, welche 1) fertig gebildet im Pflanzen- oder Thierreich vorkommen, wie der Rohr-, Trauben-, Frucht-, Schwamm- und Milchzucker; 2) auf künstlichem Wege aus Stärke, Dextrin und Pflanzenfaser durch die Einwirkung von Säuren und Diastase entstehen: Traubenzucker, Glykose; 3) sich, wie der Syrupzucker, unter gewissen Verhältnissen aus andern Zuckerarten bilden, und 4) durch den animalischen Lebensprozeß aus den Kohlenhydraten erzeugt werden. Zum Theil krystallisiren diese Zuckerarten, zum Theil nicht, alle aber sind gährungsfähig, d. h. sie zerfallen durch die Berührung mit stickstoffhaltigem Ferment in Alkohol und Kohlensäure, wozu jedoch ihr vorheriger Uebergang in Traubenzucker nothwendig zu sein scheint. Mit einiger Sicherheit kann nur die Zusammensetzung des krystallisirbaren Zuckers angegeben werden, und wahrscheinlich ist die Anzahl der Arten geringer, als bis jetzt angenommen wird. Obwohl man den Zucker, wie die übrigen Kohlenhydrate, zu den indifferenten Verbindungen rechnet, so geht er doch mit Basen Verbindungen ein. Die Verschiedenheit in den Zuckerarten scheint in der Differenz der Wasserstoff- und Sauerstoffatome zu liegen, welche sie in dem Verhältniß, wie diese Wasser bilden, mehr oder weniger enthalten.

Der Rohrzucker. $C_{12} H_{10} O_{10} + HO$ kommt vor im Safte des Zuckerrohrs, verschiedener Ahornarten, in der Runkelrübe und Mohrrübe, in den Maisstengeln, im Kürbis, in verschiedenen Palmenfrüchten, überhaupt in vielen Pflanzentheilen, in denen sich keine freie Säure vorfindet, da er durch diese in Fruchtzucker übergeht.

Nach Europa ist der Rohrzucker wohl erst zu Anfang des 16. Jahrhunderts aus Ost- und Westindien eingeführt worden, 1747 entdeckte Marggraf die Erzeugung dieses Zuckers aus europäischen Pflanzen, und 1796 entstand durch Achard die erste Runkelrübenzuckerfabrik in Schlesien.

Der Rohrzucker ist die süßeste aller Zuckerarten, im Wasser fast in jedem Verhältniß, in Weingeist um so weniger löslich, je kälter dieser und je weniger Wasser er enthält; in Aether ist er unlöslich. Krystallisirt er aus einer gesättigten Auflösung unter schnellem Erkalten, so erzeugt sich ein dichtes Aggregat weißer Kryställchen, Hutzucker, ist aber die Auflösung weniger concentrirt, so bilden sich, je nach dem Grade der Reinheit, farblose, bis braune, meist sehr ausgebildete Krystalle des monoklinometrischen Systems, Kandiszucker, welche ihrer größern Dichtigkeit wegen sich langsamer als der Hutzucker auflösen. Die Fähigkeit, regelmäßige Gestalt anzunehmen, verlieren die concentrirten Lösungen durch anhaltendes starkes Erhitzen; es entsteht dann Schleimzucker. Im Dunkeln gerieben oder zerbrochen, phosphoreszirt der Zucker; sein Schmelzpunkt liegt bei 160° C; nach dem Erkalten ist er aber dann eine amorphe, durchsichtige Masse (Gerstenzucker, Bonbons), welche erst nach längerer Zeit, ähnlich wie der amorphe Schwefel, wieder krystallinische Textur annimmt. Die Rohrzuckerlösung wendet den durch sie durchgehenden polarisirten Lichtstrahl nach rechts, wie das Dextrin und der Traubenzucker, welche Eigenschaft er bei dem Uebergang in Schleimzucker verliert. Zwischen 210 und 220° C gibt der Zucker 2 Aeq. Wasser und hat sich in eine unkrystallisirbare, braune, leicht lösliche, bitter schmeckende Masse, den Caramel verwandelt, der seiner stark tingirenden Eigenschaft wegen als unschädliches Farbmittel dient. Noch weiter erhitzt, entweicht immer mehr Wasser, dem sich Essigsäure und empyreumatisches Oel beimengt, während brennbare Kohlenwasserstoffe und Kohlensäure entweichen und eine sehr poröse Kohle zurückbleibt.

Wie die Stärke und das Gummi, so verbindet sich auch der Zucker mit Basen, Saccharate, so mit Kalk, Baryt, Kali, Bleioxyd, zuweilen in mehreren Verhältnissen, ferner mit Kochsalz und den andern Chloralkalien, und entsprechend mehreren nicht flüchtigen, organischen Säuren, verhindert er die Fällung schwerer Metalloxyde durch Alkalien, weßhalb sich auch in alkalischer Kupfervitriollösung, welcher Zucker zugesetzt worden ist, erst nach längerem Kochen ein Niederschlag von Kupferoxydul bildet. Kleister und Gummi geben schon in der Kälte sogleich einen blauen Niederschlag, Dextrin bringt die Ausscheidung von Kupferoxydul schon früher als Rohrzucker hervor. (Trommer'sche Zuckerprobe).

Alkalien verändern den Rohrzucker im Ganzen wenig, sie verwandeln ihn

in der Wärme in Schleimzucker und bei der trockenen Destillation mit Kalk veranlassen sie die Bildung von Aceton, Metaceton, Kohlensäure und Wasser. Salpetersäure erzeugt neben Oxalsäure **Zuckersäure** $C_6 H_4 O_7 + HO$, eine farblose, amorphe, stark saure Masse, während, wie bereits angeführt, aus den isomeren Gummiarten und aus Milchzucker **Schleimsäure** entsteht, welche dieselbe Zusammensetzung wie die Zuckersäure hat und ein weißes, krystallinisches Pulver darstellt.

Verdünnte Schwefelsäure verwandelt den Rohrzucker in Schleim- oder Fruchtzucker; concentrirte entzieht ihm die Elemente des Wassers, wodurch er sich schwärzt, verkohlt.

Der Traubenzucker (**Krümelzucker, Stärkezucker**), $C_{12} H_{12} O_{12} + 2 HO$ wurde zuerst aus den Weintrauben dargestellt und, als verschieden von dem Rohrzucker erkannt, mit diesem besondern Namen belegt. Man versteht aber jetzt darunter den krystallisirbaren Zucker, welcher sich neben dem nicht krystallisirbaren Fruchtzucker in den süßen Früchten findet (und an die Oberfläche des getrockneten Obsts zum Theil heraustritt), der im Honig der Bienen, in manchen Pflanzensecretionen, in der Leber und im Blute, im Harn der an der Zuckerharnruhr Leidenden als Produkt einer geschwächten Lebensthätigkeit vorkommt, andererseits künstlich durch Erhitzen von verdünnter Schwefelsäure mit Stärkemehl, Cellulose oder Gummi und durch die Einwirkung von Diastase auf Stärke und von verdünnter Schwefelsäure auf Milchzucker dargestellt werden kann. Es kommen daher auch noch die Bezeichnungen: **Honigzucker**, **Harnzucker**, **Dextrinzucker** und **Glykose** vor. Letztern Namen geben die Franzosen mehreren Zuckerarten gemeinsam, doch scheinen sie vorzugsweise den Frucht- oder Schleimzucker darunter zu verstehen.

Der Trauben- oder Krümelzucker krystallisirt in kleinen, warzenförmig zusammengelagerten Blättchen, ist schwerer löslich und weniger süß als Rohrzucker, unlöslich in absolutem Alkohol, knirscht zwischen den Zähnen, beginnt schon bei 60° sein Krystallwasser abzugeben und ist bei 100° geschmolzen, jedoch ohne eine Veränderung erlitten zu haben, da er aus der Auflösung dieser geschmolzenen Masse wieder auskrystallisirt; er lenkt daher auch fortwährend den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Bei 140° ist der Traubenzucker in Caramel übergegangen. Er unterscheidet sich vom Rohrzucker leicht durch sein Verhalten gegen Alkalien, die ihn unter Bildung einer dunkelbraunen Materie zersetzen, sowie durch seine schnellere Einwirkung auf eine alkalische Lösung von Kupfervitriol und durch seine Auflösbarkeit in concentrirter Schwefelsäure, mit welcher er sich zu einer wenig beständigen Säure, **Zuckerschwefelsäure**, verbindet, welche durch Barytsalze nicht gefällt wird. Anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erzeugt Ulmin und Ameisensäure; Salpetersäure erzeugt Zucker- und Oxalsäure; alkalische Erden verwandeln ihn in **Glucinsäure**. Auch mit Basen und mit Kochsalz verbindet sich der Traubenzucker wie der Rohrzucker. Er ist direkt gährungsfähig.

Unter den verschiedenen Wegen, den Traubenzucker darzustellen, interessirt seine fabrikmäßige Erzeugung aus Stärkemehl mittelst verdünnter Schwefelsäure oder Diastase, da er in sehr großen Quantitäten bei der Erzeugung der alkoholischen Getränke und des Essigs, als Versüßungsmittel, namentlich der sauren Weine, zur Fälschung von Hutzucker (Würfelzucker) und Rohrzuckersyrup u. s. w. verwendet wird. Seine Darstellung mittelst Schwefelsäure ist kurz die, daß man in das mit 1% Säure versetzte siedende Wasser nach und nach mit wenig Wasser angerührte Stärke mit der Vorsicht einträgt, daß das Sieden dadurch nicht unterbrochen wird, und das Erhitzen so lange fortsetzt, bis eine Probe auf Zusatz von Alkohol keine Ausscheidung von Dextrin oder Stärke mehr bewirkt; dann neutralisirt man die Flüssigkeit mit Kreide. Nach dem Absitzenlassen des gebildeten Gypses wird die abgelassene Flüssigkeit über Knochenkohle filtrirt und in Pfannen bis zur Syrupconsistenz oder weiter bis zur Krystallisation, welche in Fässern erfolgt, abgedampft, der Syrup davon ablaufen gelassen, der Zucker aber ausgepreßt, getrocknet und gepulvert.

Die Darstellung mittelst der räthselhaft wirkenden Diastase, welche aus gekeimter Gerste durch Wasser ausgezogen werden kann, geschieht dadurch, daß in das hiermit versetzte Wasser von 30 bis 40° C. Stärkebrei eingetragen und alsdann während mehrerer Stunden die Temperatur auf 60 bis 70° erhalten wird. Nach Beendigung des Prozesses wird filtrirt und eingedampft.

Fruchtzucker (Schleimzucker) $C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$ heißt der nicht krystallisirbare Zucker, welcher im sauren Obstsafte oder in verschiedenen Früchten gleichzeitig neben Traubenzucker vorkommt, oder durch die Wirkung verdünnter warmer Säuren auf den Rohrzucker, so wie bei dem Verdauungsprozeß aus den Kohlenhydraten gebildet wird. Auch im Honig ist er enthalten. Er ist eine gummiartige bis feste, in Wasser und Alkohol lösliche, direct gährungsfähige Masse, welche den polarisirten Lichtstrahl links dreht und wahrscheinlich mit dem zunehmenden Reifen der Früchte in Traubenzucker übergeht.

Der Pilz- oder Schwammzucker ist ein in verschiedenen Pilzarten vorkommender krystallisirbarer Zucker. — **Eucalyptuszucker** ist der ebenfalls krystallisirende, aus Eucalyptus mamifera (Australien) ausschwitzende Zucker.

Syrup (Rohrzuckersyrup) ist der im Handel bei der Reinigung des Zuckers abgeschiedene braune unkrystallisirbare Zucker, der zur Rumfabrikation verwendet wird und häufig durch Stärkezuckersyrup verfälscht ist.

Der Uebereinstimmung in der Zusammensetzung wegen schließen sich hier noch gut 2 Arten von Zucker an, welche animalischen Ursprungs sind.

Der Milchzucker $C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$ wird durch Eindampfen der von Fett und Caseïn befreiten Milch, Molke, in vierseitigen Prismen krystallisirt erhalten. Er ist ein weißer, schwer löslicher, wenig süß schmeckender Körper, der beim Erhitzen 2 HO abgibt, dann schmilzt und sich endlich in Caramel verwandelt.

Heiße verdünnte Schwefelsäure setzt ihn in Trauben- und Fruchtzucker um. Salpetersäure erzeugt damit Zuckersäure, Schleimsäure und Oxalsäure; er dreht die Polarisationsebene nach rechts und ist gährungsfähig (Kumis der Kirgiesen und Kalmucken), verbindet sich mit Basen und reducirt bei Anwesenheit von Kali das Kupferoxyd.

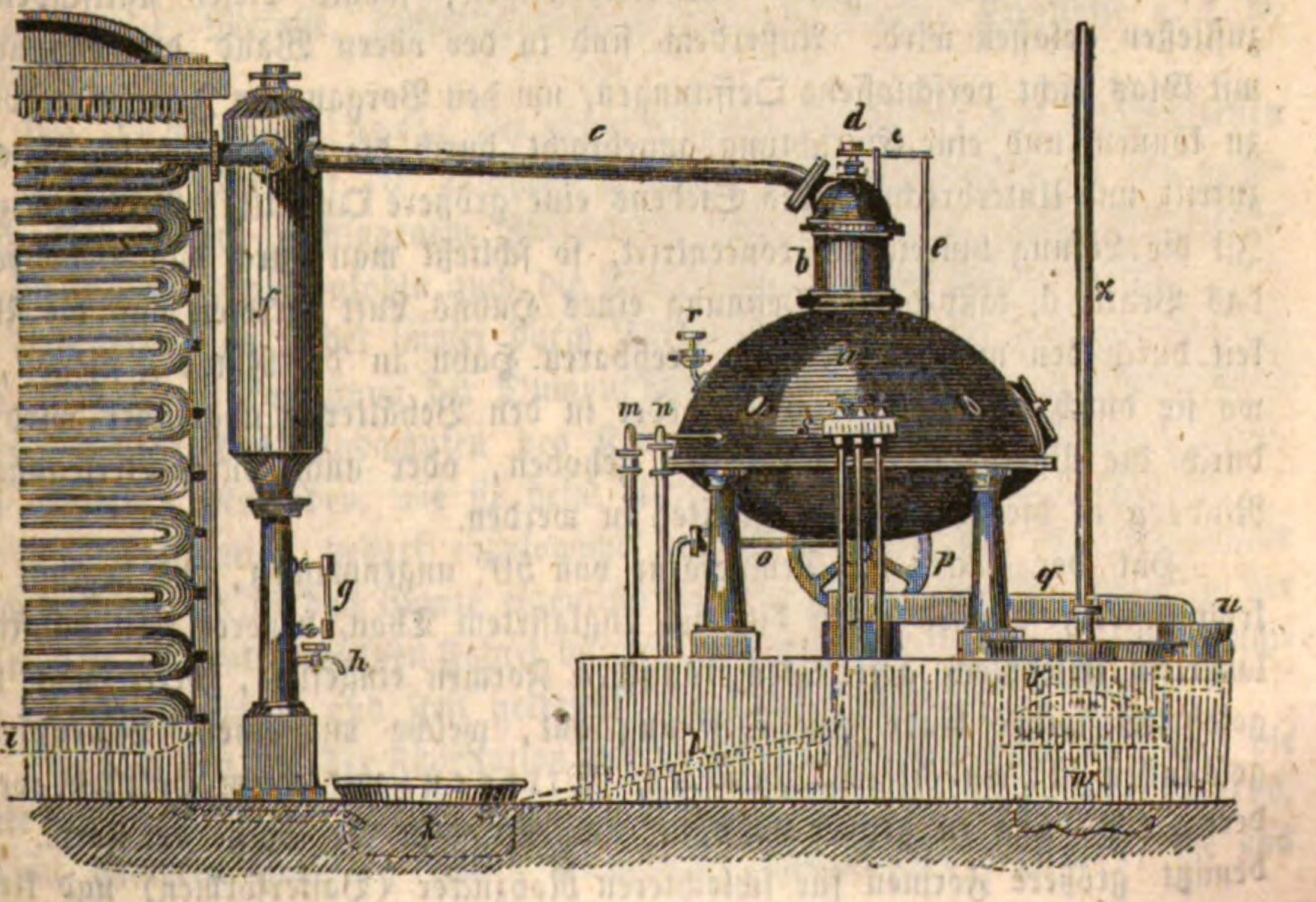
Inosit $C_{12}\ H_{12}\ O_{12} + 4\ HO$, ein im Safte des Muskelfleisches gefundener, nicht krystallisirbarer, aber gährungsfähiger Zucker.

Gewinnung des Rohrzuckers aus Runkelrüben. Unter den verschiedenen Rübenarten ist die weiße schlesische Runkelrübe zur Zuckererzeugung die vorzüglichste. Die gleich bei der Ernte von ihrem Kraute befreiten Rüben werden zur Erhaltung und Aufbewahrung in Erdgruben eingelegt oder nach einer Methode Schützenbach's durch eine Maschine in Würfel zerschnitten, welche getrocknet und bis zur Verarbeitung ohne Gefahr des Verderbens aufbewahrt werden können. Der Gehalt einer Rübe guter Qualität ist nach Payen: Wasser 83,5 %, Zucker 10,5, Pflanzenfaser 0,8, Eiweiß und andere Stickstoffverbindungen 1,5, Säuren, Salze, Fette 3,7 %. Das ältere Verfahren zur Gewinnung des Saftes ist das, daß die in einer Lattentrommel sorgfältig gewaschenen Rüben durch eine in einem Hohlcylinder sich drehende, mit Sägeblättern besetzte Walze zerrieben und die dadurch erzeugten Breimassen in wollenen Säcken vermittelst der hydraulischen Presse ausgepreßt werden. Die nach Schützenbach gedörrten Rübenschnitten werden, wie auch die nach einer neuern Methode durch Maschinen in Scheiben zerschnittenen Rüben (Macerationsverfahren), durch Wasser extrahirt. — Der gewonnene Rübensaft, circa 80 %, bedarf zunächst zur Entfernung der leicht Zersetzung einleitenden stickstoffhaltigen wie der sauren Bestandtheile der Läuterung in den Läuterungspfannen, welche mit doppeltem Boden versehen und mit Dampf geheizt werden. Zu dem hier möglichst schnell auf 65 bis 70° gebrachten Safte wird bis zur alkalischen Reaction Kalkmilch zugesetzt und bis zum Sieden erhitzt, wobei sich ein reichlicher, die Verunreinigungen einschließender Schaum bildet, worauf die Heizung unterbrochen und der Ueberschuß an Kalk durch Zusatz von Schwefelsäure oder besser von Ammoniakalaun (ein Schwefelsäuredoppelsalz, welches sich mit dem Kalk in Thonerde, Ammoniak und Gyps zerlegt) fortgenommen wird. Hierauf wird der Saft durch Knochenkohle filtrirt, welcher außer der Eigenschaft, zu entfärben, auch noch die eigen ist, viele andere Körper auf sich niederzuschlagen, deren trotz der Läuterung immer noch eine nicht geringe Menge in der lichtgelben Zuckerflüssigkeit vorhanden ist. Zu den am meisten benutzten Filtrirvorrichtungen gehören die Taylor'schen Filter, bestehend in langen schmalen Leinwandbeuteln, die mit der Kohle angefüllt werden und die Flüssigkeit von innen nach außen, oder, weil hierbei ein baldiges Verstopfen erfolgt, auf entgegengesetztem Wege filtriren. Sie sind indessen fast gänzlich verdrängt worden durch den 3000—5000 Kilogrm. Kohle fassenden Dumont'schen Apparat,

der im Wesentlichen ein mit Kupfer ausgeschlagener großer Cylinder ist, in welchem sich die gekörnte Knochenkohle zwischen zwei, in einem bestimmten Abstand von seinem obern offenen und untern geschlossenen Ende angebrachten durchlöcherten Böden befindet, von denen der obere immer durch neu zufließenden heißen Saft bedeckt sein muß, was durch einen Schwimmer von dem Apparate selbst besorgt wird. Die todtgewordene, unwirksame Kohle kann durch Gährung, Wasserextraction und Ausglühen wieder ziemlich gut als Filtrirmittel hergestellt, wiederbelebt werden. — Der filtrirte Saft, das **Klärsel** wird nun eingedampft in Pfannen, in welchen die Zuckerflüssigkeit durch den mittelst einer Luftpumpe verminderten Druck bei niedriger Temperatur zum Sieden kommen, und der gebildete Wasserdampf in einem damit in Verbindung stehenden Condensator sich verdichten kann. Dieser sog. **Vacuumpfanne Howard's** (welche später mancherlei Abänderungen erfahren hat) wird jetzt allgemein der Vorzug gegeben vor den offenen Kipp-Pfannen, in welcher die Concentration durch den mittelst eines Röhrensystems durch den Saft geleiteten Dampf von 5 Atmosphären Spannung zwar bewirkt, aber durch den Zutritt der Luft und die hohe Temperatur eine theilweise Zersetzung des Rohrzuckers, also ein Verlust nicht verhütet werden konnte. Der bis auf 25° Baumé concentrirte Saft wird durch Knochenkohle filtrirt und weiter bis auf ungefähr 42° Baumé verdickt, alsdann in Kühlgefäßen gekühlt, wenn er der Temperatur des gespannten Dampfs ausgesetzt gewesen, oder in Wärmpfannen bis auf 80° erwärmt, wenn er im Vacuumapparat concentrirt worden ist.

Die Fig. 68 stellt einen Apparat dar, bei welchem die Wirkung der Luft-

Fig. 68.



pumpe durch die Condensation der Dämpfe unterstützt wird. Eine in der Zeichnung nicht sichtbare Luftpumpe bewirkt die dauernde Luftverdünnung in dem mit ihr verbundenen Schlangenrohr ii, dem Säulencylinder f und in der durch das Rohr c und den Helm b hiermit zusammenhängenden Vacuumpfanne a. Ist die Luft des Apparats verdünnt, so steigt nach Oeffnen des Hahns d die Zuckerflüssigkeit aus dem Reservoir K durch das Rohr l in die aus zwei Kugelabschnitten bestehende Pfanne mit doppeltem Boden, zwischen welche durch den Hahn m Wasserdampf einströmt. Zur Beschleunigung der Abdampfung trägt der innere Boden noch ein spiralförmig gewundenes Rohr, welches seinen Wasserdampf nach Bedarf durch den Hahn n empfängt. Die sich entwickelnden Wasserdämpfe entweichen durch den Helm b mit seinem Ventil d, sodann durch c nach f, von wo sie in zwei abwärts schlangenförmig gebogene Röhrensysteme eintreten (in der Figur ist nur das vordere sichtbar), um hier zur unausgesetzten Luftverdünnung durch Condensation beizutragen, welche durch kalte Zuckerlösung, die aus darüber angebrachten durchlöcherten Rinnen in einem feinen Regen strömt, bewirkt wird, was den Vortheil hat, daß die Pfanne a nur durch erwärmte und auf die Hälfte ihres Volumens concentrirte Lösung aus dem Behälter H gespeist wird, worin sich diese als Kühlmittel dienende Zuckerflüssigkeit ansammelt. Der Säulencylinder f verhütet, daß die so gern übertretende Zuckerlösung in das Schlangenrohr gelange; das communicirende Glasrohr g zeigt den Stand derselben in dem Cylinder an und durch h kann das Uebergegangene abgelassen werden. Der mittelste Hahn bei s läßt den einmal filtrirten Saft eines andern Reservoirs und der dritte Hahn den zum zweitenmale filtrirten Saft eines dritten Behälters zur weitern Concentrirung hindurch. Bei r befindet sich eine Vorrichtung, welche geschmolzene Butter enthält, die als Mittel gegen das Uebersteigen, sobald dieses stattfinden will, zufließen gelassen wird. Außerdem sind in der obern Wand der Pfanne noch mit Glas dicht verschlossene Oeffnungen, um den Vorgang im Innern beobachten zu können, und eine Einrichtung angebracht, durch die es möglich ist, ohne Luftzutritt und Unterbrechung des Siedens eine größere Quantität Probe zu ziehen. Ist die Lösung hinreichend concentrirt, so schließt man durch das Hebelwerk ee das Ventil d, läßt durch Oeffnung eines Hahns Luft zutreten und die Flüssigkeit durch den mit dem Rade p drehbaren Hahn in die Rinne q fließen, von wo sie durch den Trichter u entweder in den Behälter v abgeführt wird, um durch die Pumpe z auf die Filter gehoben, oder auch durch Verlegung der Rinne g in die Kühlpfanne geleitet zu werden.

Hat der Zucker die Temperatur von 50° angenommen, und beginnt er zu krystallisiren, so wird er in die aus unglasirtem Thon, neuerer Zeit häufig aus lackirtem Eisenblech gefertigten konischen Formen eingefügt, deren nach unten gekehrtes spitzes Ende eine Oeffnung hat, welche mit einem Leinenpfropfen geschlossen ist; ein öfteres Umrühren, Stirren, mit einem Holzstabe verhindert die Bildung zu großer Krystalle, namentlich in der Spitze der Form. Man benutzt größere Formen für schlechteren Rohzucker (Basterformen) und kleinere

(Melisformen) für raffinirten Zucker. — Nach beendigter Krystallisation werden die Pfropfen in den Formen entfernt, diese mit der Spitze in die Oeffnung eines Topfes gestellt, in welche der Syrup abfließt, der durch das Decken vollständig daraus entfernt wird. Decken ist derjenige Vorgang, bei welchem durch Aufgeben eines mit Zuckerlösung angemachten Thonbrei's oder auch einer concentrirten Zuckerlösung allein auf die breite Seite der Form der Syrup verdrängt und seine Stelle durch neuen Zucker ersetzt wird. Hierdurch kann eine beliebige Reinigung, Entfärbung, des Zuckers erreicht werden.

Die abgelaufenen Brote werden in eigenen Trockenräumen bei 45° C getrocknet, dann verpackt.

Gewinnung des Rohrzuckers aus dem Zuckerrohr.

Das eine Höhe bis zu 18 Fuß erreichende Zuckerrohr Ost-, Westindiens und Südamerika's, das 20% krystallisirbaren Zucker in seinem Safte enthält, wird zwischen eisernen cannelirten Walzen ausgepreßt und der Saft sogleich, um die so leicht eintretende Gährung zu vermeiden, in den Klärpfannen mit etwas Kalkmilch zur Abscheidung von Eiweiß bis auf ungefähr 70° C erhitzt. Als Feuerungsmaterial dient das ausgepreßte Rohr, die Bagasse. Nach Entfernen des Feuers und Absitzenlassen der Flüssigkeit folgt das Eindampfen in besondern Pfannen bis zu dem Punkte, wo der Zucker sich zwischen den Fingern zu Faden ziehen läßt, worauf er in die Kühlbottiche und mit beginnendem Steifwerden in die Krystallisirfässer kommt, die in ihrem Boden mit Röhren versehen sind, durch die der nicht krystallisirte Zucker, ein brauner Syrup (Melasse) von dem durch öfteres Umrühren körnig krystallisirten Zucker (Muscovade) abfließt, welcher als Rohzucker nach Europa in den Handel kommt und hier noch einem Reinigungsprozeß, der Raffinirung, unterworfen wird, da er noch freie Säure, Salze, Melasse, stickstoffhaltige Substanzen, braune Farbstoffe u. s. w. enthält.

Die Zuckerraffinerie löst diese Aufgabe, indem sie den geschmolzenen und kurze Zeit bis auf 70° erhitzten Rohzucker durch Coagulirung von zugesetztem Eiweiß aus geschlagenem Rinderblute klärt, wobei sich durch gleichzeitige Anwendung von Knochenkohle auch die Entfärbung der Flüssigkeit erreichen läßt. Die erste Filtration findet immer durch Taylor'sche Filter statt, dann folgt derselbe Prozeß mit Benutzung der Dumont'schen Filter, welche ein gröberes Korn haben, darauf das Eindampfen des Klärsels und die Krystallisation u. s. w. nach denselben Methoden, wie sie beim Runkelrübenzucker erwähnt sind.

Der Raffination bedarf ebensowohl der Rübenzucker wie der überseeische Colonialzucker, es ist das Ganze eigentlich nur ein Prozeß, der bei jenem in der Regel von ein und derselben Fabrik durchgeführt wird, bei diesem in zwei gleichsam nur durch Raum und Zeit getrennte Operationen zerfällt.

Je nach den bei der Fabrikation vorkommenden Abweichungen und nach die Güte des Produkts unterscheidet man: Raffinade, Kanarienzucker, Melis, die in kleineren Formen, ferner Lumpen- und Basternzucker, die aus

schlechtestem Rohmaterial, Syrupen und sonstigen Abfällen in großen Formen bereitet werden; Farinzucker und Cassonade, die aus verschiedenen Syrupen fabrizirt und als gelbbraunes Produkt in den Handel gegeben werden.

Die Pektinkörper.

Die fleischige oder gallertartige Masse der reifen saftigen Früchte und Wurzeln, das Pektin, welches, von Cellulose durchsetzt, ein häufiger Bestandtheil derselben zu sein scheint, ist nach den neuesten Untersuchungen von Fremy nicht als solches auch in dem unreifen Obste enthalten, deren Härte nach ihm von einem Körper herrührt, den er Pektose nennt, und der durch die Einwirkung schwach saurer und heißer Flüssigkeiten in Pektin übergeht, welches letztere nur auf diese Weise künstlich dargestellt werden kann, weil es aus den reifen Früchten von den begleitenden: Eiweiß, Cellulose, Fruchtzucker und Salzen nicht zu trennen ist. Mit verdünnten Alkalien geht das Pektin zuerst in Pektosinsäure, dann in Pektinsäure über. Das Pektin fällt das essigsaure Bleioxyd nicht, wird es aber anhaltend mit Wasser gekocht, so entsteht das Parapektin, welches die Bleilösung niederschlägt und unter dem Einfluß von Säuren in Metapektin, einen schwach sauren Körper, übergeht. Neben der Pektose soll weiter nach Fremy ein Ferment anwesend sein, die Pektase, welche aus dem Pektin durch einen Gährungsakt obige Pektosinsäure und Pektinsäure erzeugt, von denen die letztere wieder durch langes Sieden in Wasser zuerst in Para- und dann in Metapektinsäure übergeht. Nach den Untersuchungen Fremy's lassen sich diese Körper alle als Derivate von $C_8H_5O_7 + x$ Wasser betrachten.

Die Fruchtgelées sind gallertartige Pektinsäure, welche, wie zuvor angegeben, dargestellt werden kann.

Die eiweißartigen Körper des Pflanzen- und Thierreichs.

In den Pflanzen und Thieren tritt eine Reihe von Stoffen auf, welche die höchste Bedeutung für das organische Leben haben, indem sie zur Erhaltung und Entwickelung desselben bestimmt sind. Sie enthalten nebst Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff eine nicht unbeträchtliche Menge von Stickstoff (über 15%), geringe Mengen von Schwefel, zuweilen auch Phosphor, sowie unorganische, namentlich phosphorsaure Salze gehören also zu den complicirtesten Körpern, welche die organische Natur hervorbringt, und sind in ganz reiner Form bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Obwohl die Analyse der verschiedenen hierher gehörigen Körper im Allgemeinen eine ziemliche Uebereinstimmung in der Menge der Bestandtheile ergeben hat, so ist dadurch doch noch nicht die Identität der sich ähnlich verhaltenden Stoffe verschiedenen Ursprungs nachge-

wiesen. Ihr indifferentes Verhalten läßt die Aufstellung einer chemischen Formel nicht zu, und selbst die Auffindung einer empirischen Formel hat ihre Schwierigkeiten. Den charakteristischen Reaktionen nach müssen sie in 3 Gattungen von Körpern, in Albumin, Fibrin und Caseïn eingetheilt werden, welche die Hauptbestandtheile des Bluts, des Eiweißes, der Milch und des Pflanzenzelleninhalts ausmachen und wahrscheinlich alle nur pflanzlichen Ursprungs sind. Es scheint, daß sie als gepaarte Verbindungen angesehen werden müssen, in welchen stickstofffreie Körper mit stickstoffhaltigen und schwefelhaltigen Elementengruppen als Paarlinge vereinigt sind.

In dem frisch gelassenen Blute geht alsbald eine Veränderung der Art vor, daß sich das aufgelöste Fibrin (Blutfaserstoff) in die unlösliche Modifikation verwandelt und hierdurch die Hämatin und Globulin enthaltenden Blutkörperchen zwischen sich einschließt. Diese coagulirte Masse ist der Blutkuchen. Der flüssigere gelbe Theil enthält Eiweiß (Albumin), Fette, Salze und andere Stoffe aufgelöst und wird Blutwasser oder Serum genannt. Die Milch enthält neben Milchzucker, Fett und Salzen das Caseïn, welches durch die Schleimhaut des Kälbermagens (Lab), durch Säure rc. abgeschieden werden kann. Diesen drei Stoffen fast in jeder Hinsicht entsprechend findet sich in den Pflanzen wieder Pflanzenalbumin, — Fibrin und — Caseïn.

Mulder ist der Ansicht, daß in diesen Stoffen wechselnde Mengen von Schwefel und Phosphor, oder von Sulfamid NH_2S und Phosphamid NH_2P mit ein und demselben viergliederigen Atomencomplex (Radikal) vereinigt sei, welches er Proteïn nannte (πρωτεύω: nehme den ersten Rang ein) und das sich beim Ausfällen der alkalischen Auflösung dieser Körper mittelst Säuren erhalten lasse. Liebig hat indessen gezeigt, daß nicht allein das Mulder'sche Proteïn schwefelhaltig ist, sondern daß auch die Menge der nach Abzug des Schwefels übrig bleibenden Bestandtheile im Albumin, Fibrin und Caseïn nicht dieselbe ist, daß es mit einem Worte für diese Gattung von Körpern keine gemeinschaftliche Elementargruppe, wie Mulders Proteïn, gebe. In neuester Zeit ist diesen Substanzen der Name „Blutbilder“ beigelegt worden, weil sie fähig sind, in die wesentlichen Hauptstoffe des Bluts, Albumin und Fibrin überzugehen.

Im Allgemeinen stimmen diese Körper darin überein, daß sie in der Regel in zweierlei Zuständen, einem in Wasser löslichen und einem darin unlöslichen auftreten, (von denen der erstere durch eine Temperatur von über 60° durch Alkohol, Säuren und schwere Metalloxyde, sowie auch von selbst, in den letztern übergehen kann), daß sie geruch- und geschmacklos, unslöslich in Alkohol und Aether sind; aus ihrer Auflösung in verdünntem Kali werden sie durch Säuren unter theilweisem Verluste ihres Schwefelgehalts wieder niedergeschlagen, concentrirte Säuren lösen sie auf, und zwar Salzsäure unter Erzeugung einer violetten, Salpetersäure einer gelben Farbe; salpetersaures Quecksilberoxydul bringt eine rothe Färbung hervor. Ihre unorganischen Beimengungen halten sie zum Theil so hartnäckig zurück, daß erst durch Verbrennung ihr ganzer Ge-

halt daran sich erkennen läßt. Die Analyse ergibt im Durchschnitt Kohlenstoff 52%, Wasserstoff 7%, Stickstoff 16%, Sauerstoff 25%, Schwefel und Phosphor 15%.

1) Albuminarten.

Eieralbumin (Eiweiß) ist der weißliche Inhalt der Vogeleier, der, jedoch nicht ohne Beimengung von Alkalien und Salzen, ziemlich rein und in der löslichen Modifikation erhalten werden kann, wenn man seine klare, wässerige Lösung bei höchstens 50° eindampft und zur Entfernung von Fett und anderen Substanzen den trockenen Rückstand mit Alkohol und Aether behandelt. Es ist dann eine gelbliche durchscheinende, spröde Masse, die sich in kaltem Wasser langsam löst, und zwar um so schwieriger, je mehr ihm sein Gehalt an Salzen entzogen ist. In ganz reinem Zustande (?) reagirt es schwach sauer.

Die unlösliche Modifikation oder das coagulirte Eiweiß, erhält man beim Erhitzen der wässerigen Auflösung, wobei die Temperatur um so mehr zu steigern ist, je verdünnter die Lösung ist; nicht zu sehr gewässertes Eiweiß beginnt bei 60° sich zu trüben und hat sich bei 70° bis 75° vollständig in weißen Flocken abgeschieden, die zusammen im trockenen Zustand eine gelbliche, harte, durchscheinende Masse ausmachen, welche in Alkohol und Aether unauflöslich, in Alkalien auflöslich ist.

Das unauflösliche Albumin coagulirt aber auch auf Zusatz von Alkohol, Kreosot, Anilin und unorganischen Säuren (die dreibasische Phosphorsäure ausgenommen) und gibt mit diesen letztern Verbindungen, welche, wenn kein Ueberschuß von Säuren anwesend ist, sich in Wasser auflösen. Von organischen Säuren verhält sich hauptsächlich nur die Gerbsäure ähnlich. Die alkalische Auflösung, sowie die übrigen Lösungen fällen Metallsalze aus ihren Lösungen, indem der Niederschlag von allen anwesenden Stoffen einschließt. Diese Wirkung des Eiweißes (die Erzeugung unlöslicher Albuminate) ist für Metallvergiftungen von Wichtigkeit.

Das Albumin des Bluts unterscheidet sich durch keine Reaktion von dem Eiweiß, enthält aber weniger Schwefel und mehr Kohlenstoff als dieses.

Das Albumin des Eigelbes (Vitellin) entspricht in seinem Verhalten ebenfalls fast vollkommen den vorigen Arten, enthält aber weniger Kohlenstoff und mehr Sauerstoff, Schwefel und Phosphor.

Das Albumin der Krystalllinse und der Blutkörperchen (Krystallin, Globulin) coagulirt erst bei 92°.

Das Pflanzenalbumin reagirt neutral oder schwachsauer, ist gelöst in den Pflanzensäften enthalten (Kartoffeln, Rüben) und kommt im Uebrigen mit Eiweiß und Blutalbumin hinsichtlich seiner Eigenschaften überein.

2) Fibrinarten.

Das aufllösliche Blutfibrin (Blutfaserstoff) geht, wenn das Blut oder die Lymphe dem lebenden Körper entzogen ist, durch unbekannte Einflüsse, vielleicht durch den Einfluß des athmosphärischen Sauerstoffs sehr schnell in die unlösliche Modifikation über. Durch Auskneten des in Leinen eingeschlossenen Blutkuchens in Wasser werden Salze und die eingeschlossenen Blutkörperchen entfernt und durch Behandeln des Rückstandes mit Alkohol und Aether Fette und andere Stoffe beseitigt. Trocken ist das Fibrin eine fadenartige, kaum durchscheinende, gelbliche, harte Masse, geruchlos und geschmacklos und hinterläßt nach der Verbrennung, gleich wie das Albumin, Asche, welche vorzugsweise phosphorsauren Kalk und Magnesia enthält. Es ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unauflöslich, in siedendem Wasser nur allmählig, in verdünnter Kalilauge leicht auflöslich und coagulirt aus letzterer nicht beim Erhitzen, wie es auch nicht durch Essigsäure wieder ausgefällt wird, wodurch es sich vom Albumin unterscheidet, mit welchem sein sonstiges Verhalten gegen Säuren, Metallsalzen u. s. w. zusammentrifft. Concentrirte Lösungen von Salpeter und andern Salzen lösen es auf oder verhindern das schnelle Gerinnen des frischen Bluts und lassen es beim Erhitzen sich wieder in coagulirtem Zustand abscheiden. In der Siedhitze geronnenes Fibrin ist von dem auf demselben Wege erhaltenen Albumin nicht zu unterscheiden. Durch das eigenthümliche Verhalten, in mit $^1/_{10}$ % Salzsäure versetztem Wasser nur gallertartig aufzuquellen, unterscheidet sich das Fibrin des venösen Bluts von dem

Fleischfibrin (Muskelfaserstoff), das darin vollkommen auflöslich ist und durch genaue Neutralisation mit einem Alkali wieder ausgefällt werden kann. Hierauf beruht seine Darstellung aus dem zerhackten und mit Wasser extrahirten Muskelfleisch. Auch durch Zusatz von verschiedenen Salzen zur schwachsauren Lösung scheidet sich dieses Fibrin in Flocken ab, worin es übereinstimmt mit dem

Pflanzenfibrin, welches der in siedendem Alkohol unlösliche Bestandtheil des Klebers ist, der, in verdünnter Kalilauge aufgelöst, nach der Neutralisation mit Essigsäure gefällt erhalten wird. Trocken ist es eine bräunliche, harte Masse, die in Säuren und Alkalien auflöslich ist.

3) Caseïnarten.

Das Caseïn (Käsestoff) wird aus der vorzugsweise aus Fett, Caseïn und Milchzucker enthaltenden Milch auf Zusatz von Säuren oder der Schleimhaut des Kälbermagens (Lab), oder auch durch die Wirkung in der Milch selbst entstandener Milchsäure in coagulirtem Zustand erhalten. Zu seiner Darstellung behandelt man die von der Flüssigkeit getrennte Masse wiederholt mit angesäuertem Wasser, wäscht sie gut aus und löst sie in warmem Wasser auf, aus dem sie durch Neutralisation mit Soda wieder abgeschieden wird, reinigt durch

Waschen mit Wasser, trocknet und behandelt mit Alkohol und Aether. Das durch Lab gefällte Caseïn ist in Folge der Anwesenheit von phosphorsauren Salzen in kohlensaurem Natron und Ammoniak erst auf vorhergegangene Behandlung mit verdünnten Säuren mit gleicher Leichtigkeit auflöslich. Im trockenen Zustand ist das Caseïn eine gelbliche, gummiähnliche, durchscheinende, geschmacklose Masse, die in Wasser zum Theil auflöslich ist, und aus dieser Lösung durch Säuren, auch Essigsäure, wieder niedergeschlagen wird. Beim Abdampfen der Lösung überzieht sich diese mit einer sich nach dem Abnehmen stets wieder erneuernden Haut von Caseïn. Hieraus geht hervor, daß das lösliche Caseïn beim Erhitzen nicht in die unlösliche Form übergeht. Die Fällung des Caseïns durch Lab unterscheidet es von den übrigen Körpern.

Pflanzencaseïn (Legumin) wird der dem Thiercaseïn ähnliche Stoff genannt, der in dem Wasser der aus Hülsenfrüchten gewonnenen Stärke enthalten ist und beim Sieden nicht coagulirt, durch Lab aber vollständig aus seinen Lösungen gefällt wird. Hierher gehörig, aber von nicht ganz gleichem Verhalten, ist ein Legumin in den bittern und süßen Mandeln und vielen ölreichen Samen, ferner ein in dem Hafer vorkommender Stoff Avenin.

Pflanzenleim (Gliadin) ist der in siedendem Alkohol auflösliche, klebrige Stoff, welcher dem Kleber, dessen charakteristische Eigenschaft (siehe unten) verleiht.

Zersetzung der eiweißartigen Körper.

Die Schwefel entziehende Wirkung einer warmen verdünnten Kalilösung auf diese Körper, wobei immer Ammoniak gebildet wird, hatte zur Aufstellung der oben erwähnten aber unhaltbaren Proteïntheorie Veranlassung gegeben. Längeres Kochen mit Kalilauge verändert dieselben in der Art, daß die Ammoniakbildung aufhört und die Säuren keinen Niederschlag mehr bewirken; es sind dann außer kohlensaurem Salz noch zwei problematische Substanzen, Protid und Erythroprotid (Mulder), sowie Leucin $C_{12}H_{13}NO_4$ darin enthalten. Letzteres bildet sich auch durch die Fäulniß oder Zersetzung dieser Eiweißstoffe durch Säuren und ist eine sublimirbare, in glänzenden Blättchen krystallisirende Substanz, die sich mit Salpetersäure zu einer festen, beim Erhitzen detonirenden Säure verbindet. Unter dem Einfluß der salpetrigen Säure bildet sich aus dem Leucin die Leucinsäure $C_{12}H_{11}O_5 + HO$, ein ölartiges Liquidum. Durch weitere Einwirkung derjenigen Agentien auf das Leucin, durch welche es entstand, geht es in Valeriansäure und Ammoniak über. Schmelzendes Kalihydrat bildet mit den Eiweißkörpern außer einigen noch nicht gekannten Substanzen: Wasserstoff, Oxalsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Leucin, und Tyrosin. $C_{18}H_{11}NO_6$, einen in glänzenden Nadeln krystallisirenden, sublimirbaren Körper.

Beim Erhitzen für sich schmelzen die Eiweißstoffe und zersetzen sich erst in

hoher Temperatur unter Entwickelung eines sehr unangenehmen Geruchs nach versengenden Haaren.

Verdünnte Säuren bewirken das Aufquellen dieser Substanzen und verbinden sich damit, oder sie schlagen aus andern Auflösungen dieselben mit einem Theil von sich verbunden nieder. Längeres Kochen mit Schwefelsäure erzeugt außer Ammoniak und einem huminartigen Körper Leucin, Tyrosin und eine süße, syrupartige Masse. Salpetersäure gibt damit digerirt die in Wasser unlösliche Xanthoproteïnsäure, welche sich in alkalischen Flüssigkeiten auflöst und Metalloxyde niederschlägt. Chlor erzeugt einen flockigen Niederschlag, der Chlor enthält und reicher an Sauerstoff ist. Oxydationsmittel verändern diese Stoffe energisch. Durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure resultirt ein bittermandelölartig riechendes Destillat, welches Ameisensäure, Essigsäure, Propion-, Butter-, Valerian-, Capron-, Benzoësäure und einige der diesen Säuren zugehörigen Aldehyde: Aldehyd, Propional, Butyral, und Bittermandelöl enthält. Die Destillation mit saurem, chromsauren Kali und Schwefelsäure wirkt ähnlich, nur wurden nicht alle jene Substanzen gefunden, neu aber Valeronitril. Bei der trockenen Destillation liefern die Eiweißkörper außer den gewöhnlichen Produkten noch Schwefelammonium und erzeugen unter den zur Fäulniß nöthigen Bedingungen: Ammoniak, einen krystallisirenden, noch nicht näher gekannten flüchtigen Stoff, Essig-, Butter-, Valeriansäure, und wahrscheinlich noch andere Säuren dieser Gruppe, ferner Leucin u. s. w.

Kleber wird die fadenziehende, klebende, graue Masse genannt, welche beim Ausneten des Weizenmehls und des Mehls einiger anderen Cerealien in Leinen unter stets erneuertem Wasser, wodurch man das Stärkemehl entfernt, erhalten wird. Es besteht aus Pflanzenfibrin, Pflanzenleim, und einem dritten noch kaum gekannten Stoff, Mucin, welcher durch Essigsäure, worin er auflöslich ist, von jenen, die sich durch ihr Verhalten gegen siedenden Alkohol unterscheiden, getrennt werden kann. Als Nebenprodukt der Erzeugung der Weizenstärke wird der Kleber, wie dieses oben angegeben ist, zur Fabrikation von Nudeln benutzt. Bei der Brodbereitung ist es nur der Kleber, welcher dem verarbeiteten, feuchten Mehl die zähe, elastische, fadenziehende Eigenschaft ertheilt, wodurch die Kohlensäure, die sich bei der Einwirkung der Hefe auf den eben entstandenen Zucker neben Alkohol erzeugt, die poröse, blasige, lockere Beschaffenheit des Gebäcks durch ihr Entweichen zu bewirken im Stande ist. Kleberfreie Mehlsorten geben kein lockeres, leicht verdauliches Gebäck.

Diastase ist der seiner Natur nach gänzlich unbekannte Stoff, der ein Produkt des Keimprozesses der Getreidearten, namentlich der Gerste ist und erhalten wird, wenn der wässerige Auszug des Malzes (gekeimtes Getreide) zum Zweck der Coagulirung eines mit anwesenden Eiweißstoffes auf 75° erwärmt und nach dem Erkalten mit absolutem Alkohol versetzt wird, worin Diastase unlöslich ist. Getrocknet stellt es eine weiße, im Wasser lösliche, gelöst nicht coagulirende Masse dar, welche die 2000fache Menge Stärkemehl bei ungefähr

70° in Dextrin und Traubenzucker verwandeln kann, und hierdurch wesentlich ist für die Bier- und Branntweinbereitung.

Die Hefe ist der sich aus zucker- und eiweißhaltigen Flüssigkeiten, wenn diese bei einer Temperatur zwischen 5° und 30° an der Luft sich selbst über lassen bleiben, absetzende Körper, während zugleich der Zucker in Alkohol und Kohlensäure zerfällt. Man nennt diesen Zersetzungsvorgang, welchen die Hefe ganz besonders einzuleiten fähig ist, die geistige Gährung, bei welcher stets eine Vermehrung der Hefe Statt findet, es sei denn, daß ganz reine Zuckerlösung angewandt worden sei. Der Streit über die Ursache dieser merkwürdigen Zersetzung, welche jede der beiden Substanzen gesondert trifft, hat dahin geführt, die Natur der Hefe genau zu erforschen. Sie besteht aus Kohlen-, Wasser-, Sauer- und Stickstoff und ist eine Pflanze niedrigster Art, die nach dem Entfernen aller fremdartigen Beimengungen durch verschiedene Reinigungsmittel sich als geruch- und geschmacklose weiße Mehlkügelchen, ähnlich denen des Stärkemehls, zu erkennen gibt. Diese bestehen aus 2 verschiedenen Substanzen: einer durch verdünnte Kalilauge ausziehbaren und der hierin unlöslichen Hülle, welche letztere eine mit der Zellulose ziemlich übereinstimmende Zusammensetzung hat, während der aus der alkalischen Auflösung durch Säuren wieder gefällte Körper in seiner Zusammensetzung dem Caseïn der Buttermilch sehr nahe kommt. Je nach der Natur der zuckerigen Flüssigkeit, woraus die Hefe entstand, unterscheidet man Bierhefe, Weinhefe u. s. w. Sie scheidet sich als eine gelbliche oder graue glitschige Masse ab, die einen säuerlichen Geruch, bittern Geschmack und saure Reaktion besitzt und große Mengen von Zucker zu zerlegen fähig ist, jedoch nur so lange, als ihr von der umzusetzenden Flüssigkeit stickstoff- und schwefelhaltige Nahrung abgegeben wird, als sie sich regeneriren kann, da sie selbst sich unaufhörlich zersetzt, Kohlenstoff in der Form von Kohlensäure, den Stickstoff in der von Ammoniak, und den Schwefel in der von Schwefelwasserstoff entwickelt. Fehlt ihr jene Nahrung, so ist sie zuletzt eine stickstofffreie, indifferente Masse, die Zucker nicht mehr zur Zersetzung veranlaßt. Ist dieser dagegen schon vollständig verwandelt, so geht der eiweißartige Körper auch nicht mehr in Hefe über. — Die Hefe verliert ihre Zersetzung einleitende Kraft durch Austrocknen, Siedehitze, Kochsalz, ein Uebermaaß von Zucker oder Alkohol, Quecksilberoxyd, Sublimat, schwefelige Säure, Mineralsäuren, Blausäure, Oxalsäure, ätherische Oele, Alkalien u. a., welche Körper also auch alle die geistige Gährung ganz verhindern oder die begonnene unterdrücken können. — Die Ansichten über die Wirkungsart dieses Ferments sind in der Einleitung dieses Theils mitgetheilt worden.

Die Fette.

Die Fette machen eine sehr wichtige, in Pflanzen und Thieren in nicht geringer Menge auftretende Klasse chemischer Verbindungen aus, welche ihrer

Bedeutsamkeit wegen, die schon in ihrer allgemeinen Verbreitung angedeutet liegt, wie auch aus rein wissenschaftlichem Interesse, einer besonders gründlichen Untersuchung unterzogen worden sind. Sie charakterisiren sich durch einen eigenthümlichen, fast bei allen verschiedenen, oft ganz specifischen Geruch und Geschmack, durch ein schlüpfriges Gefühl zwischen den Fingern, durch Leichtflüssigkeit in höherer Temperatur, einen größern oder geringeren Grad von Durchsichtigkeit und eine in's Gelbliche gehende Färbung; sie sind in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether, ätherischen Oelen, Holzgeist und Schwefelkohlenstoff und bringen auf Papier einen, dasselbe mehr durchscheinend machenden, nicht wieder verschwindenden Fleck hervor.

Die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Fette werden Oele genannt; sie umfassen die meisten Pflanzenfette. Thran heißt das flüssige Fett vieler Amphibien und Fische. Die Talgarten oder Stearine sind die festesten Fette, und mitten inne stehen die Schmalz- oder Butterarten, welche ihre Consistenz bei gewöhnlicher Temperatur durch ihren Namen bezeichnen. Der Schmelzpunkt für die verschiedenen nicht flüssigen Fette steigt von + 60° C. herab. Das specif. Gew. beträgt ungefähr 0,9. Der atmosphärische Sauerstoff wird von den meisten Fetten gern aufgenommen, wodurch eine allmälige Veränderung in ihnen hervorgebracht wird, welche die Ursache ist der Zunahme an Geruch, Geschmack (Ranzigwerden) und Färbung; denn im ganz reinen Zustand scheinen die Fette geruch-, geschmack- und farblos zu sein. Sie sind nicht destillirbar; in einer Temperatur von circa 300° C. werden sie unter Bildung von höchst widrigen, die Schleimhäute affizirenden Produkten in ein Gemenge von mehreren brennbaren Kohlenwasserstoffen unter Abscheidung von Kohle zersetzt.

Die chemische Constitution der Fette anlangend, sind diese als Verbindungen verschiedener organischer Säuren mit dem sich darin als Basis verhaltenden Lipyloxyd, d. h. mit dem Oxyde eines hypothetischen, bis jetzt noch nicht isolirt dargestellten, Radikals anzusehen, also als salzartige Verbindungen, als welche sie auch Berzelius betrachtete. Versucht man indessen, die Verbindung nach Analogie der unorganischen Salze in ihre Bestandtheile zu zerlegen, so scheidet sich nicht Lipyloxyd, sondern ein anderer Körper ab, welcher Glycerin (Glyceryloxyd) genannt worden ist und sich von jenem durch den Mehrgehalt von 4 Aequivalenten Wasser unterscheidet. Diese Eigenthümlichkeit, wie der Umstand, daß eine Reconstituirung der Fette aus Säure und Basis seither sich nicht hat bewerkstelligen lassen, macht die wirkliche Salznatur der Fette zweifelhaft; doch ist es in neuester Zeit den Bemühungen Berthelot's gelungen, mehrere Fette aus den entsprechenden fetten Säuren und Glycerin auf verschiedenen Wegen synthetisch darzustellen. Als Verbindungen von organischen Säuren mit Glyceryloxyd führen die Fette auch den allgemeinen Namen der Glyceride, deren Verschiedenartigkeit unter einander durch die Verschiedenheit der darin vorkommenden fetten Säuren bedingt ist.

Die Zerlegung der Fette durch eine starke unorganische Basis, welche sich an der Stelle des Lipyloxyds mit der organischen Säure zu einem fettsauren

Salze verbindet, wird der Verseifungsprozeß genannt, dessen Produkte, die Seifen, bekanntlich je nach Anwendung des Materials sehr verschiedene sind, und auf die wir nachträglich wieder zurückkommen werden. Die Zerlegung in Säuren und Glyceryloxyd läßt sich auch noch durch Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre, wobei die organische Säure überdestillirt, oder durch eine Mineralsäure bewirken.

Die Uebereinstimmung in der Qualität mancher in den Pflanzen und Thieren vorkommenden Fette hat zu der Ansicht Veranlassung gegeben, daß die Pflanzen überhaupt nur die einzige Quelle des Fetts seien, und dieses durch sie in den thierischen Körper gelange. Diese Ansicht scheint indessen nicht richtig zu sein, indem die beobachtete Erzeugung des mit den Fetten so ähnlichen Wachses aus Zuckernahrung in dem Organismus der Bienen, sowie der durch stärkehaltige Nahrung erzielte Fettansatz des Viehs für die theilweise Fettbildung aus den sogenannten Kohlenhydraten (Stärkemehl, Zucker, Pflanzenfaser) spricht.

Obwohl die Fette in allen Pflanzentheilen angetroffen sind, so finden sie sich doch am meisten und in größerer Menge in den Samen, in den Früchten und in dem Kerninhalt mancher Pflanzenarten. Die Mehrzahl der Pflanzenfette ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und führt dann den Namen der fetten Oele, doch gibt es auch solche im festen Zustand. Die ätherischen Oele, welche auch pflanzlicher Abkunft sind, werden, als eine besondere Klasse chemischer Verbindungen, für sich gesondert betrachtet werden.

Wie die Pflanzenfette, so sind auch die Fette des Thierkörpers zusammengesetzter Natur: Gemenge fester und flüssiger Fettverbindungen mit gleichem basischen Bestandtheil und verschiedenen Säuren.

Man unterscheidet hauptsächlich 5 Arten von Fetten, nämlich das Stearin, das Margarin, das Oleïn oder Elaïn, das Olin und den Wallrath als die in größerer Menge und verbreiteter vorkommenden, denen sich noch eine nicht geringe Anzahl in einzelnen Pflanzen und Thiergattungen existirender Fette anreiht.

I. Die flüssigen Fette oder Oele.

A. Die nicht trocknenden fetten Oele.

Das verschiedene Verhalten der fetten Oele gegen den Sauerstoff der Luft gestattet eine Eintheilung derselben in trocknende und nicht trocknende. Die trocknenden Oele absorbiren in viel größerer Menge als die übrigen Fette den Sauerstoff der Atmosphäre und werden dadurch zu einer zähen harzartigen Masse, ein Prozeß, der noch durch Erhitzen des Oels mit einem leicht Sauerstoff abgebenden Metalloxyd, wie Bleiglätte oder Braunstein, beschleunigt wird. Auf dieser Fähigkeit, durch Aufnahme von Sauerstoff zähe zu werden, beruht die Anwendung dieser Oele zur Bereitung der fetten Harzfirnisse, Auflösungen von Harzen in denselben, welche zum Lackiren vielerlei Gegenstände verwendet werden.

Die Darstellung der Oelarten überhaupt, namentlich aber die Darstellung der in den Saamenlappen mancher Cruciferen, besonders verschiedener Brassica- (Raps-) Arten, enthaltenen Oele geschieht auf die Weise, daß man die durch steinerne oder eiserne Walzen, seltener durch Stampfwerke zerquetschten, nicht zu frischen, getrockneten Samen in Säcken, welche aus Pferdehaartuch verfertigt sind, mittelst Keil- oder hydraulischen Pressen unter Anwendung von Wärme, wodurch die Proteïnstoffe coagulirt und die Oelmassen flüssiger erhalten werden, auspreßt. Bei den zu Speisen zu verwendenden Oelen vermeidet man die Erwärmung möglichst. Um aus dem fest zusammengedrückten Rückstand das noch ferner darin enthaltene Oel zu gewinnen, gehen die wieder erwärmten, zerkleinerten und angefeuchteten Oelkuchen wiederholt durch Pressen von stärkerer Wirkung, wodurch gefärbtere Produkte von geringerer Güte erhalten werden. Die erhaltenen Flüssigkeiten werden, nachdem sich aus ihnen in den Absatzbottichen ein großer Theil der suspendirten Pflanzenstoffe abgesetzt hat, mittelst Zusatz von 1—2% concentrirter Schwefelsäure dem Raffinir- oder Läuterungsprozeß unterworfen und dann nach Zusatz von Wasser, behufs Absetzung des durch die Wirkung der Schwefelsäure entstandenen kohligen Niederschlags, der Ruhe überlassen. Der letzte Reinigungsvorgang ist ein Filtrationsverfahren nach verschiedenen Methoden.

a. Die nicht trocknenden Oele des Pflanzenreichs.

Der Hauptbestandtheil der hierher gehörigen Fette ist Elaïn (Oleïn) neben Margarin.

Das Rüböl oder Rapsöl der verschiedenen Brassica-Arten ist seines schlechten Geruchs und Geschmacks wegen nur zum Brennen zu benutzen. Es ist von Farbe dunkelgelb bis bräunlichgelb.

Das Madiaöl aus Madia sativa ist von goldgelber Farbe und dient als Speise- und Brennöl.

Das Maisöl aus Zea mays ist gelb und wird als Brennöl verwendet.

Als Speise- und Brennöle zugleich dienen noch die aus den Kernen der Kirschen, Pflaumen und Aepfel gewonnenen; als Speiseöle vorzugsweise das Eckern- oder Buchenkernöl, das Hasel- und Wallnußöl; in der Arznei das Süß- und Bittermandelöl, das Behen- und das Eieröl.

Das Olivenöl stammt aus den steinigen Früchten des den südlichen Halbinseln Europa's angehörenden Oelbaums Olea Europaea. Die nach vorhergegangener kurzer Gährung kalt ausgepreßten Früchte liefern das Jungfernöl; die in den Preßsäcken zurückbleibende Masse wird noch zwei Mal mit heißem Wasser aufgelockert und von neuem in die Presse gebracht, wodurch geringere, unter dem Namen Baumöl in den Handel kommende Oelsorten erhalten werden. Das Oel dient als Speise- und Brennöl, zur Seifenfabrikation, zum Einfetten der Wolle und in der Türkischrothfärberei, und ist im reinen Zustande strohgelb, geruch- und geschmacklos. Das beste Oel ist das, welches aus den vor dem Zermalmen entfernten, kalt gepreßten Früchten gewonnen wird.

b. Die nicht trocknenden Oele des Thierreichs.

Der Thran stammt aus dem Speck der Wallfische, Robben, Pottfische, Delphine, Seehunde; auch aus Heringen und den Lebern mehrerer Stockfische und Rochenarten. Der unmittelbar nach dem Fang dieser Thiere in Stücke zerschnittene und in Tonnen verpackte Speck unterliegt auf der weiten Seereise einem Gährungsprozeß, durch welchen das Zellengewebe aufgelockert und eine reichliche Menge flüssiges Fett am Boden angesammelt wird, von wo man es abläßt. Die vollständige Entleerung des Zellgewebes, sowie die Reinigung des Thrans geschieht in den Seehäfen. Nachdem durch eine Temperatur über 100° die bei der Gährung entstandenen ranzigen, übelriechenden Produkte theilweise entfernt und die Eiweißstoffe coagulirt sind, wird ein Reinigungsverfahren mittelst Eichenrindenextract (Lohwasser), Kupfervitriol-, Kochsalz- oder Alaunlösung, darnach zur weitern Entfernung des schlechten Geruchs, mittelst Kalkmilch, Kalilauge, Chlorkalk und nachfolgender Bindung dieser Basen durch Schwefelsäure vorgenommen. Endlich folgt eine ein- oder mehrmalige Filtration über Kohle.

Der Thran ist hellgelb bis hellbraun und durchsichtig, oder dunkelgelb bis dunkelbraun und undurchsichtig, seines nicht ganz zu vertreibenden Geruchs wegen nur zum Brennen, Schmieren und Einfetten des Leders und zur Darstellung von sogenannter Schmierseife zu verwenden.

Der Leberthran wird in Norwegen aus den Lebern einiger Gadus-Arten (Stockfisch, Dorsch) durch Ausfließenlassen an der Sonne (hellgelbes bestes Produkt), oder durch einen Gährungsprozeß, oder durch Auslassen am Feuer (brauner, riechender, ranziger Thran) erhalten. Er ist ein viel gebrauchtes Arzneimittel, das geringe Mengen von Jod, Chlor, Brom enthält und sich wegen seines Gehalts an Gallenstoff durch einen Tropfen Schwefelsäure augenblicklich violett färbt.

Das Klauenfett wird aus den zerkleinerten Rinds- und Hammelfüßen durch Auskochen mit Wasser erhalten und dient seiner dauernden Haltbarkeit wegen namentlich als Maschinen- und Uhrschmiere. Es ist hellgelb, durchsichtig, ohne Geruch und Geschmack.

B. Die trocknenden fetten Oele.

Die zu dieser Klasse gehörenden Oele, welche nur in den Pflanzen vorkommen, enthalten als Hauptbestandtheil Olin und trocknen in Folge der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs unter schon erwähnten Merkmalen allmälig zu einer harzartigen Masse aus, weßhalb sie sich nicht zum Brennen eignen. Sie erstarren erst bei einer viel niedrigeren Temperatur, als die nicht trocknenden Oele, und sind in kaltem Alkohol in geringer Menge, leichter jedoch in siedendem löslich.

Das Leinöl, aus den Samen von Linum usitatissimum, ist gelb bis gelbbraun, von scharfem Geschmack und wird bei —25° fest. Seine Anwendung zu Oelfarben, Firnissen, Kitten, Druckerschwärze, weichen Seifen, selbst zu Speisen, ist bedeutend.

Das Hanföl, aus den Samen von Cannabis sativa, vom Geruch des Hanfs, ist von grüner Farbe, wird bei —25° fest und dient zur Bereitung von Schmierseifen.

Das Mohnöl, aus den Samen von Papaver somniferum, wird seines geringen Geruchs und guten Geschmacks wegen auch wohl an Speisen, meist aber zur Bereitung von Oelfarben und Firnissen gebraucht. Es ist von hellgelber Farbe.

Das Ricinusöl, aus den Samen von Ricinus communis, ist ein als Arzneimittel häufig verwendetes, farb- und geruchloses, etwas dickliches Oel, das eine besondere Säure, die Ricinölsäure, enthält.

Das Traubenkern- und Kürbiskernöl, das Oel aus den Samen der Rothtanne und der Sonnenblume, und einige andere sind von geringerer Bedeutung.

II. Die Butter- oder Schmalzarten.

Die hierher gehörigen Fettarten verdanken ihren salbenartigen Zustand der Vermischung flüssiger Fette mit dem festen Margarin und stehen ihrer Festigkeit nach zwischen den Oelen und den Talgen.

a. Die weichen Fette des Pflanzenreichs.

Das Palmöl ist das aus den Früchten einiger Palmenarten dargestellte Oel von röthlichgelber Farbe, starkem, eigenthümlichem Geruch, das bei circa 30° schmilzt und in neuster Zeit ein geschätztes Material zur Seifen- und Lichterfabrikation geworden ist.

Das Cocosnußöl, aus dem Fleisch der Kernfrucht von Cocos nucifera erhalten, ist ein weißes, bei 20° schmelzendes Fett, von charakteristischem, nicht angenehmem Geruch.

Die Muskatnußbutter ist ein gelbes Fett aus den Kernen von Myristica moschata, mit dem bekannten von einem ätherischen Oele herstammenden Geruch der Nüsse.

Das Lorbeeröl, aus den Beeren von Laurus nobilis, ist ein dickes, grünes Oel, von einem beigemengten ätherischen Oel ebenfalls stark riechend. Es enthält eine besondere Säure.

Zu erwähnen sind noch die Galambutter und das Illipeöl.

b. Die weichen Fette des Thierreichs.

Die Kuhbutter ist das in der Milch der Kühe in kleinen Kügelchen suspendirte und hierdurch das milchige Ansehen bewirkende Fett, getragen von

einer Milchzucker, Albumin, Caseïn, phosphorsaure Salze und Chloralkalien enthaltenden wässerigen Auflösung; beim längern Kochen der Milch untermischt es sich mit Käsestoff und scheidet sich als Rahm oder Sahne an der Oberfläche aus und kann so abgehoben werden. Durch einen mechanischen Prozeß, das Buttern, werden die vertheilten Fettpartikelchen vereinigt und von der abfließenden Buttermilch getrennt, wovon jedoch immer eine geringe Menge in der Butter zurückbleibt, was zu einer bald eintretenden Gährung Veranlassung gibt, die sich durch die Erzeugung flüchtiger, riechender Säuren und den unangenehmen ranzigen Geschmack zu erkennen gibt. Das Waschen der Butter mit Wasser benimmt derselben einen oft schon entstandenen Beigeschmack, und das sogenannte Auslassen verhütet, in Folge der Gewinnung und Abscheidung der Proteïnkörper, wie auch das Zumischen von Kochsalz, den zu frühen Eintritt des Ranzigwerdens. — Die reine Butter besteht aus Margarin, Elaïn und einem Gemenge von capron-, caprin-, capryl- und buttersaurem Lipyloxyd, und hat, namentlich zur Zeit der Frischfütterung, eine gelbe, von einem organischen Farbstoff herrührende Färbung .Der Erstarrungspunkt der geschmolzenen Butter liegt bei 26,5°, während des Festwerdens steigt aber ihre Temperatur wieder bis auf 32°.

Das Schweineschmalz ist ein weißes, schmieriges Fett, von eigenthümlichem Geruch, schmilzt bei 30° und besteht aus Stearin, Margarin und Elaïn. Vorzügliches Speisefett; außerdem zu Salben, Schmieren u. s. w. dienlich.

Das Gänsefett ist nicht ganz so weiß, als das vorige, von körnigem Ansehen und charakteristischem Geschmack. Ausschließlich Speisefett.

III. Die festen Fette oder Talge,

a. des Pflanzenreichs.

Die Cacaobutter, aus den Bohnen der Frucht von Theobroma cacao, enthält namentlich Stearin außer Margarin und Elaïn, riecht schwach, aber nicht unangenehm und ist neben Eiweiß und Stärkemehl ein wesentlicher Bestandtheil der aus den Bohnen bereiteten Chocolade. Das Fett ist hart wie Talg und schmilzt bei 30°.

b. Die festen Fette des Thierreichs.

Zu dieser Klasse gehören die meisten der von den höheren Thierklassen erzeugten Fette, welche sich durch ihre Festigkeit auszeichnen und Gemenge der drei schon oft erwähnten Fette, jedoch mit vorwaltendem Stearin, sind. Zuweilen treten noch andere Fette in kleinen Quantitäten daneben auf.

Gewinnung des Talgs. Das von einer stickstoffhaltigen Haut, dem Zellgewebe, eingeschlossene Fett der höheren Thiere wird nach vorangegangener mechanischer Zerreißung der gleichzeitigen Einwirkung von Wärme (durch Dampfheizung in doppelbodigen Kesseln) und von Schwefelsäure ausgesetzt, wo-

durch das Zellgewebe theils aufgelockert, theils zersetzt, und zugleich das Entstehen der höchst lästigen, stinkenden, brennbaren Gase vermieden wird. Dieselbe Wirkung wie Schwefelsäure vollführen Lösungen der fixen Alkalien. Nachdem darauf das flüssige Fett noch mit Alaun geklärt ist, wird es in viereckige, hölzerne Kasten abgelassen, wo es zu den sogenannten Talgbroden, Talgblöcken, erstarrt. Die zurückbleibenden Zellentheile, die Grieben, lassen nach dem Auspressen noch eine reichliche Menge Fett von geringerer Qualität.

Der Rindstalg ist ein festes, weißes, bei 40° C schmelzendes Fett, das neben Margarin und Elaïn vorzugsweise Stearin enthält. Es dient besonders zur Stearinsäurefabrikation.

Der Hammeltalg besteht auch vorzugsweise aus Stearin, ist etwas weißer als Rindstalg und dient hauptsächlich zur Anfertigung von Talgkerzen.

Der Bocktalg enthält neben den gewöhnlichen Fetten eine ihm eigenthümliche, nicht angenehm riechende Fettart, das Hircin, d. i. Lipyloxyd gebunden an die flüchtige Hircinsäure; das Fett ist bis jetzt noch nicht rein dargestellt worden.

Der Knochentalg wird aus dem Mark zerschlagener Knochen gewonnen und dient als schlechtere Talgsorte zu Schmieren, ordinären Seifen u. s. w.

Der Wallrath, fälschlich Sperma ceti genannt, krystallisirt aus dem in den Schädelhölen mehrerer Cetaceen, Physeter- und Delphinarten enthaltenen Thran in großen Blättern heraus, und wird durch Auspressen, Behandeln mit schwacher Kalilauge und warmem Wasser gereinigt. Er ist dann eine sich fettig anzufühlende, weiße, glänzende, durchscheinende Masse, die im ganz reinen Zustand Cetin genannt wird. Er schmilzt bei 49° und hat die Zusammensetzung $C_{64} H_{64} O_4$ = cetylsaurem Cetyloxyd. Dient zur Anfertigung von hellbrennenden, durchscheinenden Kerzen.

Die Zersetzungsprodukte der Fette.

Glycerin $= C_6 H_8 O_6 = 2 \underbrace{(C_3 H_2 O)}_{\text{Lipyloxyd}} + 4 HO = C_6 H_7 O_5 + HO.$

(Glyceryloxydhydrat, Oelsüß.) Das Glycerin bildet sich fast in allen Fällen, wo die Abscheidung des nicht isolirt darstellbaren Lipyloxyd $= C_3 H_2 O$ von den damit verbundenen fetten Säuren durch eine stärkere Basis, wie Kali, Natron, Baryt, Strontian, Kalk, Blei- und Zinkoxyd bei Anwesenheit von Wasser vorgenommen wird, indem sich 2 Aeq. Lipyloxyd mit 4 Aeq. Wasser zu Glycerin vereinigen. Man stellt es dar, indem man durch Erhitzen von Fett und Bleioxyd in Wasser unlösliche Bleiseife und auflösliches Glycerin bereitet, aus der Lösung das aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas entfernt, die Flüssigkeit durch Thierkohle filtrirt und vorsichtig bei mäßiger Temperatur, oder im Vacuum über Schwefelsäure, concentrirt. So dargestellt ist das Glycerin ein farb- und geruchloser, in Wasser und Alkohol leicht löslicher, in Aether unlöslicher, süßschmeckender Syrup, der, zum Unterschiede von andern

Zuckerarten, bei der Gährung nicht Alkohol und Kohlensäure, sondern Propionsäure, Essigsäure und Wasser liefert. Aus dem Glycerin und den fetten Säuren hat Berthelot vor Kurzem mehrere der wichtigsten Fette wieder hergestellt. Aehnlich wie der Rohrzucker verbindet es sich mit unorganischen Basen und Säuren, ohne im letztern Falle dieselben zu sättigen (Glycerinschwefel- und Phosphorsäure). In höherer Temperatur zerfallen die Glyceride und es tritt dabei als Hauptzersetzungsprodukt auf Acroleïn oder Acrol = $C_6 H_4 O_2$, eine mit Lipyloxyd polymere Verbindung, die eine farblose, die Augen zu Thränen reizende, brennend schmeckende Flüssigkeit ist und an dieser Eigenschaft erkennen läßt, ob man eine lipyloxydhaltige Verbindung unter Händen hat. — Die Acrylsäure = $C_6 H_6 O_3 + HO$ entsteht durch Oxydation aus dem Acrol. Acryl heißt das in diesen Verbindungen angenommene Radikal = C_6H_3.

Das Aethal = $C_{32}H_{34}O_2$ entsteht bei der Abscheidung der dem Wallrath eigenthümlichen Basis Cetyloxyd = $C_{32}H_{33}O$ durch Aufnahme von 1 Aeq. Wasser. Es ist ein fettartiger, bei 40° schmelzender, weißer, geschmackloser, flüchtiger, in Wasser unlöslicher Körper, der mit der Schwefelsäure eine gepaarte Verbindung eingeht. Außer in diesem Falle, wo der basische Bestandtheil der salzartigen Fettverbindung nicht Lipyloxyd ist, werden wir bei den Wachsarten noch zwei ähnliche Basen kennen lernen.

Die fetten Säuren.

In diese Klasse von Säuren gehören sowohl die bei der Zerlegung der Fette sich abscheidenden Säurehydrate, als auch einige Derivate derselben, welche durch Einwirkung oxydirender Mittel entstehen. Wir wollen zunächst hier die wichtigsten und am häufigsten in den Fetten des Thier- und Pflanzenreichs vorkommenden Säuren betrachten.

Die Margarinsäure = $C_{34}H_{33}O_3 + HO$ ist, an Lipyloxyd gebunden, als Margarin die durch die Natur verbreitetste fette Säure. Sie wird durch Auspressen aller weichen Fettarten in der Kälte, Verseifung des Rückstands mit Alkali, Zerlegung der Seife mittelst Schwefelsäure und mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten. Durch Destillation der käuflichen Stearinsäure wird die Margarinsäure ziemlich rein erhalten, indem erstere dabei in diese verwandelt wird. Die Margarinsäure ist ein weißer in glänzenden Blättchen krystallisirender, bei 60° schmelzender, in Wasser unlöslicher, in Alkohol und Aether löslicher Körper, der bei der trockenen Destillation sich zum Theil unverändert überdestilliren läßt, theils sich zersetzt, indem sich neben verschiedenen brennbaren Gasen, Kohlensäure, Wasser und Margaron = $C_{33}H_{33}O$, ein weißer krystallinischer Körper, bildet. Von den Salzen dieser Säure sind nur die der Alkalien in Wasser auflöslich. Die neutralen Salze enthalten 2 Aeq. Basis, die sauren 1 Aeq. Basis und 1 Aeq. Wasser.

Margarin ist margarinsaures Lipyloxyd und bildet als solches den wesentlichen Bestandtheil der weichen Fettgemenge, aus denen es durch Auspressen und Krystallisation aus heißem Alkohol in feinen weißen Nadeln erhalten wird; es schmilzt bei 46°—48°.

Die Stearinsäure oder Talgsäure $= C_{68}H_{66}O_5 + 2\,HO$. Diese Säure ist, an Lipyloxyd gebunden, als Stearin vorzugsweise in den festen Fetten der höheren Thierklassen enthalten, während sie in den Pflanzenfetten nur in wenigen Fällen (Cacaobutter) in größerer Menge vorkommt. Die Säure ist fest, weiß, schießt beim Erstarren in perlmutterglänzenden Blättchen an, schmilzt bei 70°, ist in Wasser unlöslich, aber auflöslich in Alkohol und in Aether. Die Salze haben dieselbe Constitution, wie die der Margarinsäure, sind aber zum Unterschied davon in kaltem Alkohol und Aether unlöslich. Die Stearinsäure wird zuweilen als die niedere Oxydationsstufe eines gemeinsamen Radikals betrachtet und margarylige Säure genannt. Sie neutralisirt ebenfalls 2 Aeq. Basis und geht bei der trockenen Destillation hauptsächlich in Stearon $= C_{66}H_{66}O$, einem fettartigen Körper, und in Margarinsäure über, eine Umwandlung, die auch durch Einwirkung von Salpetersäure erreicht werden kann. Die Salze sind in kaltem Alkohol und in Aether unlöslich. Rein erhält man die Säure durch wiederholtes Auflösen und Krystallisirenlassen der käuflichen Stearinsäure in siedendem Alkohol, wo beim allmäligen Erkalten zuerst Stearinsäure, zuletzt Margarinsäure auskrystallisirt.

Die Stearinsäure ist durch ihre Anwendung zur Stearinlichterfabrikation wichtig geworden. Man stellt sie im Großen dar, indem man den in geeigneten, mit Blei ausgelegten Kufen, durch Einleitung gespannter Wasserdämpfe geschmolzenen Rindstalg mittelst Kalkmilch verseift und die nach dem Erkalten zerkleinerte harte Seife durch verdünnte Schwefelsäure in bleibelegten Fässern zerlegt, wobei sich die flüssigen Säuren auf der Oberfläche ansammeln; diese werden abgelassen, mit heißem Wasser gewaschen und dann in die Abkühlgefäße gebracht. Zur Entfernung der flüssigen Elaïnsäure und eines Theils der Margarinsäure wird die feste Masse zuerst kalt, dann zum zweiten Mal bei 40° gepreßt und endlich einem Raffinirprozeß, bestehend in einer Behandlung der geschmolzenen Säuren zuerst mit Schwefelsäure und dann mit heißem Wasser, unterworfen. Dem zum Gießen der Kerzen bestimmten Material werden ungefähr 4% Wachs zugesetzt, um das durch die krystallinische Textur der frischen Säuren leicht mögliche Zerbrechen des Fabrikats zu verhüten, was sich auch durch einen geringen, aber der Gesundheit nachtheiligen Zusatz von arseniger Säure, sowie durch Gießen unmittbar vor dem Erstarrungspunkt erreichen läßt.

Stearin ist stearinsaures Lipyloxyd, Hauptbestandtheil der festen Thierfette, und durch seine Schwerlöslichkeit in Aether von Margarin und Elaïn ziemlich vollständig trennbar. Es bildet weiße, perlmutterglänzende Blättchen, schmilzt bei 62° und ist nach dem Erkalten ganz amorph.

Die Elaïnsäure $= C_{36}H_{33}O_3 + HO$, (Oleïnsäure, Oelsäure) ist in größter Menge in allen flüssigen, nicht trocknenden fetten Oelen, sodann in allen

Schmalzarten des Thier- und Pflanzenreichs, an Lipyloxyd gebunden als Elaïn oder Oleïn, vorhanden und wird auf umständliche Weise erhalten, indem man das in der Kälte flüssige Oel mit Bleioxyd verseift, das elaïnsaure Blei in kaltem Aether auflöst, nach dem Verdampfen desselben mit Salzsäure zerlegt, die abgeschiedene Oelsäure in Ammoniak auflöst, durch Chlorbaryum als elaïnsauren Baryt wieder niederschlägt, diesen aus Alkohol umkrystallisirt und endlich mit Weinsteinsäure bei Luftabschluß die Oelsäure aus dem Salze abscheidet. Die reine Oelsäure ist eine farblose, in Wasser unlösliche, aber in kaltem Alkohol, Aether und ätherischen Oelen leicht lösliche, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit, die bei -4^0 fest wird und aus einer alkoholischen Lösung in Nadeln anschießt, deren Schmelzpunkt bei $+14^0$ liegt. Sie reagirt nicht sauer, nimmt aber sehr leicht Sauerstoff aus der Luft auf und färbt dann erst Lakmus roth. Die Säure läßt durch die Einwirkung oxydirender Mittel viele der übrigen fetten Säuren aus sich entstehen.

Elaïn oder Oleïn ist elaïnsaures Lipyloxyd, der Hauptbestandtheil der bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen nicht trocknenden Fette, und wird durch Auspressen der in der Kälte erstarrten Fettgemenge erhalten. Es ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Oel, selbst mehrere Grade unter 0^0 noch flüssig, erstarrt mit Untersalpetersäure oder salpetriger Säure ohne Veränderung seiner Bestandtheile zu Elaïdin, d. i. elaïdinsaures Lipyloxyd. (Siehe unten).

Bei der Destillation der Oelsäure ist im Destillat die Fettsäure oder Brenzölsäure $= C_{20}H_{16}O_6 + 2\,HO$ enthalten, eine weiße krystallinische Säure, die bei 127^0 schmilzt, sublimirbar ist und durch ihre Dämpfe ein kratzendes Gefühl im Hals erzeugt, eine Eigenschaft, welche für die Erkennung der Anwesenheit von Oelsäure in fetten Substanzen wichtig ist. Eine merkwürdige Umänderung der Oelsäure ist die durch die Einwirkung der salpetrigen Säure erzeugte, mit ihr völlig isomere feste Elaïdinsäure, welche in großen weißen Blättern krystallisirt, bei 45^0 schmilzt, in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol und in Aether ist. Dieses merkwürdige, unerklärte Verhalten der salpetrigen Säure ist insofern wichtig, als es nur bei den nicht trocknenden Oelen stattfindet und die betrügerische Beimischung der wohlfeileren trocknenden Oele den Eintritt dieser Reaktion verzögert. (Siehe Elaïdin).

Die Olinsäure ist die an Lipyloxyd gebundene fette Säure, welche in den trocknenden Oelen den Hauptbestandtheil ausmacht, aus denen sie durch Verseifung abgeschieden werden kann. Die Säure selbst ist im reinen Zustande noch nicht bekannt, unterscheidet sich aber von der Elaïnsäure dadurch, daß sie mit salpetriger Säure nicht erstarrt. Olin ist olinsaures Lipyloxyd.

Die bisher betrachteten vier Fettsäuren sind, als die zumeist vorkommenden und wichtigsten, einer Reihe anderer Säuren vorangeschickt worden, die nicht allein durch Aehnlichkeit der Eigenschaften, sondern auch durch den Zusammenhang, der sich in ihrer Entstehungsweise wie in ihrer chemischen Constitution offenbart, hier ihren Platz finden müssen.

Diese ebenfalls aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Säuren sind, mit Ausnahme zweier ihrer äußersten Glieder, wirkliche fette Säuren, da sie verbunden mit Lipyloxyd oder andern basischen Oxyden entweder die Mehrzahl der in der Natur weniger vorkommenden Fette ausmachen, oder, durch Einwirkung chemischer Agentien auf die Fette entstanden, auch den Fettcharakter beibehalten haben. — Ihre allgemeine Formel ist, wenn man das durch 1 Atom Basis vertretbare Wasseratom als inhärent annimmt, $C_nH_nO_4 = C_nH_{n-1}O_3 + HO$ ist, worin n fortlaufende gerade Zahlen bezeichnet. Wird aber die Säure im wasserfreien Zustande gedacht, so muß die allgemeine Formel $= C_nH_{n-1}O_3$ lauten. — Diese Säuren sind um so weniger in Wasser löslich, je geringer ihre saure Natur ist, und um so weniger flüchtig, je mehr sie an Zahl der Atome zunehmen. Alkohol und Aether sind gute Lösungsmittel für dieselben. Die beiden einfachsten Verbindungen, Ameisensäure und Essigsäure, fühlen sich nicht fettig an, die nächst höheren aber sind im hydratischen Zustande fettige Flüssigkeiten, die complicirtesten feste fettartige Körper. Man pflegt die Säuren in flüssige und feste, oder flüchtige und nicht flüchtige einzutheilen, ohne damit aber eine scharfe Grenze angeben zu können. Die nicht flüchtigen geben auf Papier einen bleibenden Fleck. Nach den beiden obigen Formeln ausgedrückt, ist die Reihenfolge der Säuren diese:

	$C_nH_nO_4$	$C_nH_{n-1}O_3$
Ameisensäure	$C_2H_2O_4$	C_2HO_3
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	$C_4H_3O_3$
Propionsäure	$C_6H_6O_4$	$C_6H_5O_3$
Buttersäure	$C_8H_8O_4$	$C_8H_7O_3$
Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$	$C_{10}H_9O_3$
Capronsäure	$C_{12}H_{12}O_4$	$C_{12}H_{11}O_3$
Oenanthsäure	$C_{14}H_{14}O_4$	$C_{14}H_{13}O_3$
Caprylsäure	$C_{16}H_{16}O_4$	$C_{16}H_{15}O_3$
Pelargonsäure	$C_{18}H_{18}O_4$	$C_{18}H_{17}O_3$
Caprinsäure	$C_{20}H_{20}O_4$	$C_{20}H_{19}O_3$
Ricinsäure	$C_{22}H_{22}O_4$	$C_{22}H_{21}O_3$
Laurinsäure	$C_{24}H_{24}O_4$	$C_{24}H_{23}O_3$
Cocinsäure	$C_{26}H_{26}O_4$	$C_{26}H_{25}O_3$
Myristinsäure	$C_{28}H_{28}O_4$	$C_{28}H_{27}O_3$
Stillistearinsäure . . .	$C_{30}H_{30}O_4$	$C_{30}H_{29}O_3$
Cetylsäure / Palmitinsäure } . . .	$C_{32}H_{32}O_4$	$C_{32}H_{31}O_3$
Margarinsäure	$C_{34}H_{34}O_4$	$C_{34}H_{33}O_3$
Bassinsäure	$C_{36}H_{36}O_4$	$C_{36}H_{35}O_3$
Behensäure	$C_{42}H_{42}O_4$	$C_{42}H_{41}O_3$
Cerotinsäure	$C_{54}H_{54}O_4$	$C_{54}H_{53}O_3$
Melissinsäure	$C_{60}H_{60}O_4$	$C_{60}H_{59}O_3$

Nach der ersten Rubrik könnte man also diese Säuren betrachten als Verbindungen von 4 O mit dem ölbildenden Gase polymeren Kohlenwasserstoffen, in welchen (bei der Erzeugung von Salzen) 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Metallradikal ersetzt würde; nach der zweiten Rubrik wären sie die Vereinigung von 3 O mit Kohlenwasserstoffen von der Formel C_nH_{n-1}, deren Existenz, obwohl sie noch nicht dargestellt werden konnten, deßhalb nicht durchaus zu bezweifeln ist, weil Oxydationsstufen einiger solcher Kohlenwasserstoffe bekannt sind, die weniger Sauerstoff enthalten, und aus welchen die Säuren durch Oxydation dargestellt werden können. So z. B.

Acetyl . . . = C_4H_3, (unbekanntes Radikal)
Aldehyd . . = C_4H_3, $O + HO$
Acetylige Säure = C_4H_3, $O_2 + HO$
Essigsäure . . = C_4H_3, $O_3 + HO$.

Allein es gibt noch drei andere und bessere Betrachtungsweisen über die Constitution dieser Säuren. Man kann nämlich annehmen, sie seien entweder gepaarte Oxalsäuren, d. h. Oxalsäuren, gepaart mit darstellbaren Alkoholradikalen, oder Ameisensäuren, in welchen 1 H durch dieselben Alkoholradikale substituirt ist, oder drittens saure Oxyde gepaarter Radikale, innerhalb welcher als Paarlinge die Radikale der Alkohole enthalten sind. In dieser Reihenfolge würden die drei letzten Ansichten folgenden Ausdruck erhalten:

Ameisensäure	$HO . H^\frown C_2O_3$	oder	$C_2\,H_2\,O_4$	oder	$HO . H^\frown C_2, O_3$
Essigsäure	$HO . (C_2H_3)^\frown C_2O_3$	„	$C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ C_2\,H_3 \end{matrix} \right\} O_4$	„	$HO . (C_2H_3)^\frown C_2, O_3$
Propionsäure	$HO . (C_4H_5)^\frown C_2O_3$	„	$C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ C_4\,H_5 \end{matrix} \right\} O_4$	„	$HO . (C_4H_5)^\frown C_2, O_3$
Buttersäure	$HO . (C_6H_7)^\frown C_2O_3$	„	$C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ C_6\,H_7 \end{matrix} \right\} O_4$	„	$HO . (C_6H_7)^\frown C_2, O_3$

u. s. w.

Die flüssigen (flüchtigen) fetten Säuren.

Die hierher gehörigen Säuren sind farblose Flüssigkeiten, in geringer Menge schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, reagiren stark sauer und sind in Dampfgestalt brennbar; sie haben alle einen charakteristischen, intensiven Geruch und brennenden Geschmack.

Die Ameisensäue (siehe später).

Die Essigsäure (siehe später).

Die Propionsäure, auch Metacetonsäure, Buttere ssigsäure $C_6H_5O_3 + HO$ entsteht bei der Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Zucker, Stärke, Gummi, oder einer Auflösung von Kalihydrat auf Cyanäthyl in der Wärme; ferner durch mehrere Gährungsvorgänge (in der sauren Lohbrühe, aus Weizenkleie durch Lederabfälle, aus Glycerin durch Hefe, beim Fau-

len von Erbsen und Linsen); durch Oxydation der Proteïnkörper, der Fette, des Metacetons u. s. w.

Die Säure ist eine farblose, bei 140° siedende Flüssigkeit, die erste mit Fettcharakter in dieser Reihe, in Wasser leicht auflöslich, bei niedriger Temperatur fast krystallinisch und von eigenthümlichem, sauerkrautartigen Geruch. Ihre Salze fühlen sich talgartig an und sind in Wasser auflöslich.

Die Buttersäure $= C_8H_7O_3 + HO$ kommt fertig gebildet in der Natur im Johannisbrod, im Schweiß, Harn und Magensaft des Menschen und in der Butter vor, ist häufige Begleiterin der Propion- und Essigsäure, auch der Milchsäure bei der Gährung von Lohbrüh, von Erbsen, Linsen, Weizenkleie, Sauerkraut, Sauergurken, Kleister, tritt ferner auf in altem Käse, faulem Fleisch, Leim und Proteïnstoffen, sodann bei der Gährung des Milchzuckers, des apfelsauren, bernsteinsauren und weinsteinsauren Kalks durch faulenden Käse, des Nicotins in den Tabaksblättern, bei Oxydation der flüssigen Fette u. s. w. — Zur Darstellung neutralisirt man mit Kalk, zerlegt mit Säure und destillirt das wässerige Produkt über Chlorcalcium.

Die Buttersäure ist eine farblose, ölige, bei — 20° noch nicht fest werdende, nach ranziger Butter riechende, kratzend schmeckende Flüssigkeit, die bei 164° siedet und in Wasser auflösliche Salze bildet. Durch Kochen mit Salpetersäure geht die Buttersäure in Bernsteinsäure über.

Die Valeriansäure, Baldriansäure $= C_{10}H_9O_3 + HO$ kommt in der Natur vor in der Baldrianwurzel (Valeriana officinalis), in der Angelicawurzel und in Beeren und Rinde von Viburnum Opulus und entsteht bei der Fäulniß des Caseïns, beim Sauerwerden der Lohbrühe, bei der Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Leucin, durch Oxydation der Oelsäure mittelst Salpetersäure, und in größter Menge bei der Destillation von Amylalkohol (Fuselöl) mit saurem chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure. — Farblose, ölartige, bei 175° siedende, der Buttersäure ähnlich riechende, scharf schmeckende, bei — 20° noch nicht fest werdende Flüssigkeit, die durch Salpetersäure nicht verändert wird und in Wasser meist lösliche Salze bildet. Chiozza hat kürzlich die wasserfreie Säure dargestellt.

Valyl $= C_8H_9$ ist ein farbloses Liquidum, das bei 108° siedet, ätherartig riecht und sich bei der Elektrolyse der Valeriansäure nebst Kohlensäure und einem brennbaren Gase am positiven Pol abscheidet. Es läßt sich als das in obiger Formel mit C_2 gepaarte Radikal ansehen.

Die Phocensäure, auch Delphinsäure genannt, erhalten aus dem Fett des Delphins, ist Valeriansäure.

Die Capron-, Capryl- und Caprinsäure. Diese drei Säuren kommen neben der Buttersäure, an Lipyloxyd gebunden, in der Kuhbutter vor, sodann in dem Cocosnußöl, in fetten Käsen, und entstehen außerdem bei Einwirkung der Salpetersäure auf Oelsäure. Zur Abscheidung dieser Säuren aus der Butter verseift man dieselbe mit Alkali, zerlegt die Seife mit Schwefelsäure oder Weinsteinsäure, destillirt die erhaltene Flüssigkeit, sättigt die im Destillate

enthaltenen Säuren mit Aetzbaryt, dampft bis zur Krystallisation ein, wobei zuerst der caprinsaure Baryt, dann der caprylsaure, darnach der capronsaure und endlich der buttersaure Baryt herauskrystallisirt. Durch Zerlegung mit Schwefelsäure und Destillation erhält man die einzelnen Säuren mit einem Wassergehalt, den man ihnen durch Rectifikation über Chlorcalcium entzieht.

Die Capronsäure = $C_{12} H_{11} O_3 + HO$ ist ein ölartiges, bei —10° noch nicht erstarrendes, nach Schweiß riechendes, beißend schmeckendes Liquidum, das bei 202° siedet entzündlich ist und mit rußender Flamme verbrennt. Sie bildet sich auch bei der Einwirkung von Kali auf Cyanamyl in der Wärme und liefert bei der Elektrolyse analog der Valeriansäure einen Kohlenwasserstoff = $C_{10} H_{11}$, Amyl oder Capronyl. Die wasserfreie Capronsäure bildet sich durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Barytsalz (Chiozza) und ist ein farbloses Oel. Die Caprylsäure = $C_{16} H_{15} O_3 + HO$ ist unter +14° eine feste, weiße Masse, die bei 240° siedet, in kochendem Wasser schwer löslich ist, und schwächer riecht, als die Capronsäure. Die wasserfreie Säure hat Chiozza dargestellt. Die Caprinsäure = $C_{20} H_{19} O_3 + HO$ krystallisirt unter +17° in weißen Nadeln, riecht nach Schweiß und ist in Wasser noch weniger löslich als die vorhergehende Säure. Das Oel von Ruta graveolens $C_{20} H_{20} O_4$ ist als der Aldehyd dieser Säure anzusehen, in welche es auch durch Oxydation übergeführt werden kann.

Die Oenanthsäure, Oenanthylsäure = $C_{14} H_{13} O_4 + HO$ ist ein Oxydationsprodukt der Oelsäure und des Ricinusöls durch Salpetersäure. Farbloses, ölartiges, aromatisch riechendes Liquidum, das bei der Elektrolyse Oenanthyl = $C_{12} H_{13}$ liefert.

Die Pelargonsäure = $C_{18} H_{17} O_3 + HO$ ist in den Blättern von Pelargonium roseum enthalten und wird ebenfalls durch Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure erzeugt. Ueber 10° ein farbloses ölartiges Liquidum, das unter 10° krystallisirt; in Wasser sehr wenig löslich. Die wasserfreie Säure ist durch Chiozza bekannt geworden.

Feste fette Säuren.

Diese Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, krystallisiren, können ohne Zersetzung nur im luftleeren Raum destillirt werden, sind in Wasser unlöslich, reagiren schwach sauer und bilden, außer mit den Alkalien, in Wasser unlösliche Verbindungen mit den Basen.

Die Ricinsäure = $C_{22} H_{21} O_3 + HO$, auch Ricinstearinsäure oder Margaritinsäure genannt, ist neben den andern fetten Säuren im Ricinusöl enthalten.

Die Laurin- oder Laurostearinsäure, auch Pichurimtalgsäure = $C_{24} H_{23} O_3 + HO$ kommt in dem Lorbeeröl vor. Schmelzpunkt +42°.

Die Cocinsäure = $C_{26} H_{25} O_3 + HO$ ist neben Capron-, Caprÿl-, Caprin- und Oelsäure im Cocosnußöl enthalten. Schmelzpunkt + 35°.

Die Myristinsäure = $C_{28} H_{27} O_3 + HO$ kommt in der Muskatbutter vor. Schmelzpunkt 29°

Die Stillistearinsäure = $C_{30} H_{29} O_3 + HO$ ist im chinesischen Wachs enthalten.

Die Cetylsäure = $C_{32} H_{31} O_3 + HO$, auch Aethalsäure, ist im Wallrath (Seite 403) an Cetyloxyd gebunden; krystallisirt in weißen Nadeln, schmilzt bei 56°, ist ohne Zersetzung destillirbar und isomer mit

Palmitinsäure, welche im Palmöl enthalten ist, in weißen glänzenden Blättchen krystallisirt und bei 60° schmilzt. Im Palmöl soll noch eine andere Säure, die Palmitonsäure = $C_{31} H_{30} O_3 + HO$ enthalten sein, in welche beim Erhitzen die Palmitinsäure übergeht.

Die Margarinsäure (Seite 404).

Die Bassinsäure = $C_{36} H_{35} O_3 + HO$ in dem Oele von Bassia latifolia. Schmelzpunkt 70°.

Die Behensäure = $C_{42} H_{41} O_3 + HO$ in dem Behenöle, schmilzt bei 76°.

Die Cerotin- und Melissinsäure. (Siehe Wachsarten.)

Zersetzungsprodukte der fetten Säuren.

Der Zersetzung, welche im Allgemeinen die Fette in höherer Temperatur erleiden, ist schon früher gedacht worden (Acroleïn, Brenzölsäure). Indessen gibt es auch mehrere aus einer gleichen Atomzahl von Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzte ölartige Verbindungen, welche ebenfalls Produkte der Einwirkung einer höheren Temperatur auf die Fette und fetten Säuren sind, wie das Propylen $C_6 H_6$, das Butyren $C_8 H_8$, das Caprylen $C_{12} H_{12}$, das Ceten $C_{32} H_{32}$, das Ceroten $C_{54} H_{54}$, das Melen $C_{60} H_{60}$, die durch Oxydation wieder fette Säuren liefern. Werden aber die mit Kalk oder Baryt verbundenen Säuren der Reihe $C_n H_n O_4$ der trockenen Destillation unterworfen, so destilliren daraus neben zurückbleibendem kohlensaurem Salz flüchtige, flüssige oder feste Körper, welche 1 C, 1 H und 3 O (nämlich CO_2 + HO) weniger enthalten als die entsprechenden wasserhaltigen Säuren und Acetone oder Ketone genannt werden, weil das Aceton der erste bekannt gewordene Körper dieser Gruppe war. Es sind dieses farblose, leicht entzündliche, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht auflösliche, auf Wasser schwimmende, indifferente Körper, welche durch Oxydation in Säuren übergeführt werden können. Dahin gehören: Aceton $C_3 H_3 O$, Propion $C_5 H_5 O$, Butyron $C_7 H_7 O$, Valeron $C_9 H_9 O$, Caprylon $C_{15} H_{15} O$, Aethalon $C_{31} H_{31} O$, Margaron $C_{33} H_{33} O$. Zuweilen werden neben den Acetonen

bei diesen Zersetzungen auch ölartige Kohlenwasserstoffe, wie das oben erwähnte Propylen, ausgeschieden.

Durch die Einwirkung der Salpetersäure bilden sich aus den Fetten neben andern Produkten, namentlich den weniger complicirt zusammengesetzten, flüchtigen fetten Säuren (Ameisensäure bis Caprinsäure), eine Reihe von andern weniger flüchtigen und in der Retorte zurückbleibenden Säuren, welche nach der Formel $C_n H_{n-2} O_3 + HO$ zusammengesetzt sind und zum Theil auch auf anderem Wege, als auf dem bezeichneten entstehen. Sie werden auch als zweibasische Säuren betrachtet.

Oxalsäure	$= C_2 O_3 . HO$	oder	$C_4 O_6$	$+ 2 HO$
Bernsteinsäure	$= C_4 H_2O_3 . HO$	„	$C_8 H_4 O_6$	$+ 2 HO$
Lipinsäure	$= C_5 H_3O_3 . HO$	„	$C_{10}H_6 O_6$	$+ 2 HO$
Adipinsäure	$= C_6 H_4O_3 . HO$	„	$C_{12}H_8 O_6$	$+ 2 HO$
Pimelinsäure	$= C_7 H_5O_3 . HO$	„	$C_{14}H_{10}O_6$	$+ 2 HO$
Korksäure	$= C_8 H_6O_3 . HO$	„	$C_{16}H_{12}O_6$	$+ 2 HO$
Brenzölsäure	$= C_{10}H_8O_3 . HO$	„	$C_{20}H_{16}O_6$	$+ 2 HO$

Wir betrachten an dieser Stelle nur die Kork-, Pimelin-, Adipin- und Lipinsäure, welche in dieser Reihenfolge sich in der Retorte ausscheiden. Die Korksäure bildet körnige, wachsartige Krystalle, die bei 127° schmelzen, in kaltem Wasser fast unlöslich sind, sich überdestilliren lassen und über Kalk destillirt, Suberon $C_{16}H_{14}O_2$, ein wohlriechendes, sich an der Luft wieder zu Korksäure oxydirendes Oel geben. Die Korksäure entsteht indessen in größerer Menge beim Erhitzen von Rinden-(Kork-)feile, Papier, Leinen- überhaupt Holzfaser mit Salpetersäure. — Die Pimelinsäure scheidet sich nächst der vorigen Säure in weißen harten Körnern aus, schmilzt bei 114°, ist sublimirbar und in kaltem Wasser ebenfalls wenig löslich. Die Adipinsäure, welche dann körnig auskrystallisirt, hat ihren Schmelzpunkt bei 130°, läßt sich auch unverändert destilliren und ist nicht so schwer in kaltem Wasser auflöslich. Die Lipinsäure krystallisirt zuletzt in länglichen Blättchen, schmilzt bei 145°, ist sublimirbar und in Wasser noch leichter löslich.

Den Zersetzungsvorgang der Fette durch Metalloxyde nennt man den Verseifungsprozeß und das Produkt Seife, welches eine Verbindung einer stärkern Basis, vorzugsweise der Alkalien, mit der in den Fetten enthalten gewesenen fetten Säure ist, während man die Vereinigung dieser mit den Oxyden der Schwermetalle, namentlich mit dem Bleioxyd, Pflaster nennt. Man unterscheidet zwischen harten Seifen, welche vorzüglich Natron an festere Fettsäuren gebunden enthalten, und weichen oder Schmierseifen, welche hauptsächlich Kali an flüssige Fettsäuren gebunden einschließen. Zwischen beiden gibt es natürlich Fabrikate von allen Abstufungen der Härte. Die Oelseifen lösen sich leicht in Wasser und in kaltem Alkohol auf, die harten Seifen sind dagegen in kaltem Alkohol unauflöslich; in kaltem Wasser unlöslich sind auch die Seifen der Erden und Metalloxyde. Letzteres ist der Grund, weßhalb sich in sogenannten harten, d. h. Erden und Metalloxyde enthaltenden Wassern

die Seifen nicht vollständig auflösen; es bildet sich ein Gerinsel von fettsauren Erden. Die Wirkung der Seife zum Waschen beruht in der auflösenden Kraft des freien Alkalis auf viele organische und unorganische Stoffe. Theilweise enthalten nämlich die Seifen noch eine geringere Menge freies Alkali beigemengt, theilweise bildet sich dieses bei der Auflösung in vielem Wasser, das, wie das auch in andern Fällen bekannt ist, eine Zerlegung in saure fettsaure Salze und freiwerdendes Kali oder Natron hervorbringt.

Die Seifen werden durch Kochen der Alkalilaugen mit Fett dargestellt. Die Laugen werden erhalten durch Zersetzung der Soda oder Potasche mittelst Aetzkalk in großen doppelbodigen hölzernen oder eisernen Bottichen, Absetzenlassen des Breis vom gebildeten kohlensauren Kalk in der starken Abrichtelauge und späteres Auswaschen des Bodensatzes, schwache Lauge, mit welcher man die Verseifung zu beginnen pflegt. Hierzu wird die Lauge ins Sieden gebracht, dann Fett zugesetzt und abwechselnd von beiden so lange nachgegeben, bis der Kessel das gehörige Quantum enthält, worauf eine allmälige Abscheidung des Glycerins aus dem noch überschüssigen Fett, durch Zusatz von der stärkeren Abrichtelauge, bewirkt und das Ganze unter fortwährendem Umrühren zu Seifenleim gesotten wird. Nun folgt bei den Seifen, welche fest werden sollen und mit Potasche angesetzt worden sind, das Aussalzen, welches darin besteht, daß man eine angemessene Quantität Kochsalz zugibt, wodurch nicht allein die leicht löslichen fettsauren Alkalisalze in Natronsalze und das Chlornatrium in Chlorkalium umgewandelt, sondern auch durch die Anwesenheit des letztern die in dem Wasser gelöste Seife daraus deplacirt wird. Dieser Prozeß wird durch die Gegenwart des löslichen Glycerins und des überschüssigen Kochsalzes noch sehr unterstützt. Nach geschehener Scheidung läßt man die Unterlauge ab, kocht den noch nicht ganz neutralen Seifenleim mit frischer Lauge und etwas Kochsalz auf, — Sieden auf dem zweiten Wasser — wiederholt dieses, wenn nöthig, dampft bis zur gehörigen Consistenz ein und läßt den Leim in hölzernen Formen erstarren.

Je nach der Art des angewendeten Fetts unterscheidet man Talgseifen, Schmierseifen, aus Thran oder trocknenden und nicht trocknenden Oelen mit Kalk bereitet, Oelseife oder venetianische Seife aus geringeren Qualitäten des Olivenöls dargestellt, Toilettenseifen, welche der Zumischung verschiedener ätherischer Oele zu einer Talg- oder Oelseife ihre Eigenschaften verdanken.

Die Wachsarten.

Den Namen Wachs tragen mehrere Körper pflanzlichen und thierischen Ursprungs, welche ihrem chemischen Verhalten nach mit den Fetten manche Uebereinstimmung zeigen, jedoch sich äußerlich sehr leicht von diesen unterscheiden, indem sie sich nicht fettig anfühlen, in der Kälte starr und zerbröcklich sind

und keinen Flecken auf Papier geben, bei mäßiger Temperatur sich bearbeiten lassen, sich in heißem Alkohol nur theilweise, leicht in fetten Oelen und in Terpentinöl lösen und schwer und nur unvollkommen verseifbar sind.

Das meiste Wachs gewinnt man aus den Honig einschließenden Zellen, welche die Bienen aus dem in ihrem Organismus aus Zuckernahrung gebildeten Wachs aufbauen. Das von Honig befreite und mit heißem Wasser geschmolzene Bienenwachs ist gelb, von süßlichem Geruch, schmilzt bei 62°—64° und läßt sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme bleichen. Durch Behandeln des ungebleichten reinen Wachses mit siedendem Alkohol läßt sich dasselbe in unlösliches oder sehr schwer auflösliches Myricin und in auflösliches Cerin und Ceroleïn zerlegen, von denen die beiden letzten einer Einwirkung des Sauerstoffs leicht zu unterliegen scheinen. Das Cerin scheidet sich als der schwerer auflösliche Körper beim Erkalten des Alkohols flockig aus. Das gelöst bleibende Ceroleïn wird beim Abdestilliren des Alkohols erhalten.

Das Ceroleïn ist eine weiche, bei 29° schmelzende, sauer reagirende, in kaltem Alkohol und Aether auflösliche Substanz, die noch wenig bekannt ist.

Das Cerin ist nach neueren Untersuchungen hauptsächlich eine Säure, Cerotinsäure $= C_{54}H_{53}O_3 + HO$, die bei 78° schmilzt, in kaltem Alkohol und Aether kaum, leicht in heißem löslich ist.

Das Myricin ist ein weißer, krystallisirender, bei 72° schmelzender, in Alkohol sehr schwer auflöslicher Körper, der aus palmitinsaurem Melissyloxyd besteht. Bei der Verseifung des Myricins mit Kali wird nämlich das Kalisalz dieser Säure und ein Körper erhalten, der als ein Alkohol angesehen und Melissin $= C_{60}H_{62}O_2 = C_{60}H_{61}O + HO$ genannt worden ist. Das in diesem Alkohol anzunehmende Radical heißt Melissyl; sein Oxyd, das Melissyloxyd wäre der zugehörige Aether oder die mit der Palmitinsäure im Myricin verbundene Basis, welche analog dem Lipyloxyd bei der Abscheidung Wasser aufnimmt.

Melen $= C_{60}H_{60}$ ist Produkt der trockenen Destillation des Myricins.

In den Pflanzen kommt Wachs in verschiedenen Theilen vor. Der die Pflaumen, Aepfel, Trauben überziehende matte Anflug, der Hauptbestandtheil des Blattgrüns, in den Baumrinden, ist Wachs.

Das chinesische Wachs, dessen pflanzliche Natur zweifelhaft ist, soll hauptsächlich cerotinsaures Cerotyloxyd sein, wie Verseifungsversuche ergeben haben. Das Cerotyloxyd ist, wie das Melissyloxyd, als solches nicht zu erhalten, sondern, sich wie ein Aether verhaltend, nimmt es bei der Abscheidung Wasser auf und wird zu Cerotyloxydhydrat oder Cerotin $= C_{54}H_{55}O + HO$, welches ebenfalls als ein Alkohol betrachtet werden muß.

Ceroten $= C_{54}H_{54}$ ist ein Produkt der trockenen Destillation dieser Wachsart.

Das japanische Wachs ist hauptsächlich palmitinsaures Lipyloxyd und schmilzt bei 48°.

Das brasilianische Wachs, von einer Palmenart abstammend, ist grau und riecht angenehm.

Außerdem liefern noch andere Pflanzen, namentlich Palmenarten, verschiedene nicht untersuchte Wachsarten.

Die Alkohole.

Methyloxydhydrat (Holzgeist), Aethyloxydhydrat (Alkohol), Butylalkohol, Amyloxydhydrat (Fuselöl), Cetyloxydhydrat (Aethal), und Cerotyloxydhydrat (Cerotin).

Der wichtigste der zu dieser Gruppe gehörenden Körper ist derjenige, von welchem sie den gemeinschaftlichen Namen führen, der gewöhnliche Alkohol oder Weingeist, ein Zersetzungsprodukt des Zuckers durch Hefe, der sogenannten geistigen Gährung, neben gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure. Es sind aber nicht alle Zuckerarten gährungsfähig, sondern nur der Frucht- (Schleim-) und Traubenzucker, in welche vor dem Eintritt der Gährung Rohr-, Krümel-, Milch- und Schwammzucker erst übergehen müssen.

Ueber das Wesen der Gährung und die Natur des Ferments ist im allgemeinen Theil schon das Nöthige erwähnt worden; hier haben wir nur noch die Bedingungen anzuführen, unter welchen die alkoholische Gährung Statt hat. Diese sind: 1) Wasser in derjenigen Menge, daß ein gehöriger Grad von Verdünnung bestehen bleiben kann, indem zu concentrirter Alkohol die Gährung hemmt; 2) eine zwischen 8 und 25° C. liegende Temperatur, weil unterhalb dieser Gränze die Zersetzung nur eine ganz langsame ist oder gar nicht vor sich geht, oberhalb derselben aber saure Produkte auftreten; 3) eine hinreichende Hefenmenge, da zu wenig davon das Material nicht vollständig zerlegen und zu viel eine weitere Veränderung des gebildeten Alkohols zu Essigsäure veranlassen würde; 4) anfänglicher Luftzutritt, namentlich dann, wenn ohne Hefenzusatz nur durch die mit anwesenden stickstoffhaltigen Eiweißkörper (Trauben-, Apfelmost), Gährung erfolgen soll.

Die Formel des Traubenzuckers ist $C_{12}H_{12}O_{12}$, zieht man hiervon zwei Atome Alkohol $C_8H_{12}O_4 = 2\,(C_4H_5O + HO)$ und 4 Atome Kohlensäure $C_4O_8 = 4\,CO_2$ ab, so sieht man, daß der Zucker gerade auf in Alkohol und Kohlensäure zerfällt, welche letztere zum größten Theil in kleinen Bläschen durch die Flüssigkeit aufsteigend, entweicht.

Aus den gegohrenen Flüssigkeiten, welche nicht als solche, wie das Bier, verwendet werden sollen, wird der Alkohol durch Destillation derselben gewonnen, wobei stets im Anfange ein geistigeres Produkt gewonnen wird, als gegen das Ende, so daß man in diesem Verhalten ein Mittel an der Hand hat, weniger Alkohol enthaltende Flüssigkeiten (Branntwein) oder stärkere zu bereiten. Alles Wasser dem Alkohol auf diese Weise zu entziehen, ist indessen nicht möglich; man stellt den absoluten, wasserfreien Alkohol vielmehr dadurch

bar, daß starker Alkohol mit einer begierig das Wasser aufnehmenden Substanz, wozu z. B. Aetzkalk oder Chlorcalcium, oder sehr zweckmäßig zuvor in der Wärme entwässerter Kupfervitriol dienen können, zusammengestellt und nach ein bis zwei Tagen abdestillirt wird. Auch läßt sich Alkohol von einem Theil seines Wassers befreien, wenn man ihn in einer Thierblase längere Zeit verschlossen hält, wobei Wasser durch die Membran hindurch abdunstet. (Stärkerwerden der Weine in den Fässern, Nöthigmachen des Nachfüllens).

Der Alkohol $C_4H_6O_2$ ist im reinen Zustand eine farblose, leicht bewegliche, angenehm kräftig riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit von 0,792 spec. Gew. und 87° C. Siedepunkt, selbst bei — 90° C. noch nicht erstarrend; brennt mit schwach leuchtender Flamme, mischt sich mit Wasser in jedem Verhältniß und erhöht mit zunehmender Menge desselben seinen Siedepunkt, und sein spec. Gew.; den ihn umgebenden, Wasser enthaltenden Körpern entzieht er dieses und dient deßhalb als Conversationsmittel leicht faulender Stoffe (anatomischer Präparate), wirkt aber auch deßhalb, innerlich in größerer Menge genommen, giftig. Bei seiner Vermischung mit Wasser findet unter Wärmeentwickelung ein auffallendes Contractionsverhältniß statt, welches am bedeutendsten ist bei einem Aequivalent Alkohol auf 6 Aequivalent Wasser. In den chemischen Laboratorien ist der Alkohol ein Gegenstand von großer Wichtigkeit, weil er sehr viele, in Wasser schwer- oder unlösliche Körper leicht auflöst, so namentlich die Chloride, Bromide, Jodide, die Harze, ätherischen Oele, Fette, Alkaloide; von den auch in Wasser leicht löslichen sind es besonders alle an der Luft zerfließenden Salze, das kohlensaure Kali ausgenommen, welche sich leicht darin auflösen; ferner ist er in manchen Fällen, indem seine Auflösungsfähigkeit mit der des Wassers in Beziehung auf ein und denselben Körper nicht immer übereinstimmt, ein wichtiges Trennungsmittel in der analytischen Chemie. In wenigen Salzen scheint er die Rolle des Krystallwassers übernehmen zu können, weßhalb sie Alkoholate genannt werden. Wasserfreier Alkohol darf einem vollkommen entwässerten Krystall von Kupfervitriol nicht im mindesten eine tiefer blaue Färbung ertheilen.

Der Werth des wasserhaltigen Alkohols richtet sich nach seinem wirklichen Gehalt an wasserfreiem Alkohol, welcher durch die zuvor erwähnte Veränderung seines specif. Gewichts erkannt werden kann, und seltener nach Gewichts-, häufiger nach Volumprozenten angegeben wird, weil man ihn mehr dem Maaße, als dem Gewichte nach zu verkaufen pflegt. Man bestimmt das spec. Gewicht mittelst Aräometer, welche in diesem besondern Falle Alkoholometer heißen. Das gebräuchlichste Alkoholometer und zugleich das beste ist das in Frankreich eingeführte von Gay-Lussac, welches, wie auch das in Preußen übliche von Tralles, die Volumprozente an Alkohol (Grade) angibt, während das Richter'sche Instrument Gewichtsprozente anzeigt, die aber zur Vergleichung mit Tralles noch einer weitern Umformung bedürfen, ebenso wie auch Tralles und Gay-Lussac durch die Zugrundelegung einer verschiedenen Normaltemperatur von 15°55 und 15° C. einer vollkommenen Uebereinstimmung ermangeln.

Die Alkohol enthaltenden Getränke.

Der Wein ist ein Gährungsprodukt des ausgepreßten Safts der Wein-, Johannis-, Stachelbeeren, der Aepfel, Birnen und anderer Obstsorten.

Der **Traubenwein** wird aus dem **Moste**, dem Safte der gekelterten Weintrauben erhalten, welcher durch den Gehalt an stickstoffreichem Eiweißstoff von selbst in großen Kufen in Gährung übergeht und sodann noch der langsamen Nachgährung in spundoffenen Fässern unterworfen ist. Neben der Hefe scheidet sich bei der Gährung der sogenannte Weinstein, d. i. saures weinsaures Kali ab, welches mit zunehmendem Alkoholgehalt sich nicht in Auflösung zu erhalten vermag. Sobald die Kohlensäureentwickelung beendet ist, folgt nach dem Ueberziehen des Weins auf andere Fässer das **Klären** oder **Schönen** desselben, das bei weißem mit Hausenblase und etwas Gerbsäure, bei Gerbsäure enthaltendem Rothwein mit Eiweiß, Ochsenblut oder Leimlösung geschieht, mit denen die Gerbsäure unlösliche, die trüben Theilchen niederziehenden Flocken bildet. Der Saft der Weintrauben enthält Traubenzucker, Pektin, Gummi, Cellulose, Eiweiß, verschiedene Farbstoffe, Gerbsäure, Fette, ätherische Oele, weinsaures Kali und weinsauren Kalk, Citronen- und Apfelsäure, Chlorkalium und Chlornatrium, Kalk- und Kalisalze der Schwefelsäure und Phosphorsäure, Kieselsäure und noch einige andere Körper; durch die Gährung bilden sich außer Alkohol, Kohlensäure und Hefe, wie schon erwähnt, saures weinsaures Kali, dann Essigsäure, Milchsäure, Ammoniak, Oele von nicht angenehmem Geruch und ätherartige Stoffe, welche das **Bouquet**, die **Blume** des Weins ausmachen. Die Farbe des Weins rührt von den in Alkohol auflöslichen gelben, rothen und blauen Farbstoffen der Traubenkämme und Schalen her, die aber erst beim Gährungsprozeß denselben abgeben, denn der Saft der rothen Beeren ist weiß. Die Qualität des Produkts ist von der Art der Pflanze, dem Boden, dem Klima, der Reife, dem Ablauf der Gährung und vielen andern Umständen abhängig; durch Zusatz von Zucker zu zuckerarmem Moste läßt sich ein süßer Wein erzielen, nicht aber darf dieses durch das der Gesundheit so nachtheilige, süßschmeckende, essigsaure Bleioxyd, welches in betrügerischer Absicht hier und da den sauren Weinen wohl zugesetzt wird, geschehen.

Die **moussirenden** Weine werden namentlich aus den rothen zuckerreichen Trauben der Champagne bereitet, indem man dem gegohrenen und mehrmals geklärten Safte schließlich noch Liqueur, eine Lösung von Zucker in Wein, zusetzt, wodurch eine langsame Nachgährung in den fest und gut verschlossenen Flaschen statt findet. Der beste Champagner ist der aus solchem Moste gewonnene, welcher ohne Verletzung der Schalen und Traubenkämme vorsichtig bereitet worden ist; durch mehrmals wiederholtes Pressen der Trester werden rothe moussirende Weine geringerer Güte gewonnen, oder man setzt solchen Most andern leichten Rothweinen hinzu. Die bei der Nachgährung in den Flaschen sich erzeugende Kohlensäure, welche leicht die stärksten Flaschen zersprengt, wodurch ein nicht ganz unbeträchtlicher Verlust herbeigeführt und der Preis erhöht wird, bleibt

in dem Wein gelöst und entweicht beim Oeffnen der Flasche plötzlich, was, wie bei allen moussirenden Getränken, die Ursache des Aufschäumens ist.

Das Bier ist ein mittelbar aus dem Amylum der Gerste, des Weizens, weniger des Hafers und der Kartoffeln gewonnenes geistiges Getränk, dessen Darstellung an zwei Hauptoperationen, nämlich die Bereitung des Malzes und das eigentliche Bierbrauen geknüpft ist.

Der Malzprozeß beruht auf der Einwirkung der durch die Keimung der Getreidekörner erzeugten Diastase (Seite 396) auf das Stärkemehl, indem dasselbe dadurch bei einer Temperatur von 60—70° in Dextrin, und endlich in Traubenzucker übergeführt wird. Man nimmt zu dem Zweck zunächst den Prozeß des Einquellens des Getreides in mit Wasser gefüllten hölzernen oder steinernen Kufen, den sogenannten Quellbottichen vor, wozu bei mehrmaliger Erneuerung des Quellwassers je nach der herrschenden Temperatur 1 bis 3 Tage nothwendig sind, und wodurch die Körner neben Ablockerung ihrer Schalen einen erweichten Zustand annehmen, der das Keimen derselben nach ihrem Entfernen aus dem Quellwasser und haufenweisen Aufschütten in der Malztenne, einem geplatteten und dem Wechsel der Temperatur nicht zu sehr ausgesetzten Raume, sehr befördert. Die Entwickelung des Keims, welche unter Temperaturerhöhung, Schwitzen, (man vermeidet eine höhere Temperatur als 25°) und Kohlensäureentwickelung vor sich geht, ist bei fleißigem Umschaufeln der Haufen durchschnittlich nach 12 Tagen beendet, worauf man das Malz entweder gleich zum Brauen verwendet, oder behufs spätern Gebrauchs trocknet, was entweder in der Weise geschieht, daß man ihm auf Trockenböden sein Wasser entzieht, (Luftmalz) oder hiermit die Austrocknung in der Wärme verbindet, indem man das Malz in dem Rauchabzug einer Holzfeuerung (Rauchdarre) oder geheizten Räumen (Luftdarre) aussetzt. Hiernach erhält man je nach der Temperatur ein gelbes bis braunes Malz, was auf die Farbe des Biers von Einfluß ist. Die trockenen Keime werden mechanisch entfernt. Die nunmehr mit dem Malze vorzunehmenden Operationen zur Bierbereitung bestehen in dem Schroten, der Erzeugung der Würze durch den Maischprozeß, dem eigentlichen Brauen, dem Hopfen, der Gährung und schließlich in der Lagerung des erhaltenen Produkts.

Das zwischen Walzen gedrückte, geschrotene Malz wird behufs der Dextrin- und Zuckerbildung in dem Maischbottich, einer mit durchlöchertem Boden versehenen Holzkufe, mehrmals mit Wasser von 60 bis 75°, zuletzt von 90 bis 100° durchgearbeitet und dann nach mehrstündiger Ruhe von der Flüssigkeit, der Würze, getrennt, um diese in der Braupfanne mit Hopfen zu kochen, wodurch Concentration, Klärung und Hopfenextraction erreicht wird.

Die weibliche Blüthe des Hopfens enthält eine gelbe mehlartige Substanz, die aus Lupulin, einem indifferenten, in kaltem Wasser unlöslichen, in kochendem aber, sowie in Alkohol und Aether, leichter auflöslichen, stark bitter schmeckenden, harzartigen stickstofffreien Körper, sodann aus einem ätherischen Oele, Fett, Gerbsäure u. s. w. besteht, welche dem Bier seinen bittern Geschmack verleihen,

zur Klärung durch die Gerbsäure beitragen und durch eine unbekannte Kraft die Haltbarkeit des Biers bedingen.

Nach diesen Operationen folgt das Abkühlen der klar abgelassenen Würze in großen flachen Kühlschiffen, was, damit keine Essigbildung durch den Sauerstoff der Luft eintrete, möglichst beschleunigt werden muß. Sodann folgt die Gährung, der Proceß, durch welchen der Zucker in Alkohol und Kohlensäure verwandelt, und zugleich die der Zersetzung sehr fähige, stickstoffreiche Hefe erzeugt wird. Obwohl die Gährung schon von selbst eintreten würde, so pflegt man sie doch durch den Zusatz von Hefe, deren Menge nach der Temperatur des Kellers (8° bis 12°) und nach der Stärke der Würze geregelt werden muß, zu beschleunigen. Man unterscheidet Ober- und Untergährung, Ober- und Unterhefe. Bei jener scheidet sich die Hauptmasse der Hefe an der Oberfläche der gährenden Flüssigkeit aus dem Spundloch aus, bei dieser setzt sich die compactere Unterhefe am Boden der Gefäße ab. Es hat nun das junge Bier noch in den stets spundvoll gehaltenen Fässern eine langsame Nachgährung durchzumachen, bis sich die Blüthe, ein ganz leichter, zarter Schaum, absetzt, worauf das Ueberfüllen in die Lagerfässer statt findet, in denen das Bier ebenfalls noch eine langsame Nachgährung erleidet, die es mit Kohlensäure inprägnirt und während welcher es getrunken wird. — Haltbare Biere werden mit Unterhefe und stark gekühlter Würze gestellt.

Die Hauptbestandtheile des Biers sind Alkohol, Wasser, Traubenzucker, Dextrin, die Extractivstoffe des Hopfens, Stickstoff enthaltende Substanzen des Malzes, Oel, Kohlensäure, Milchsäure, Essigsäure und unorganische Salze.

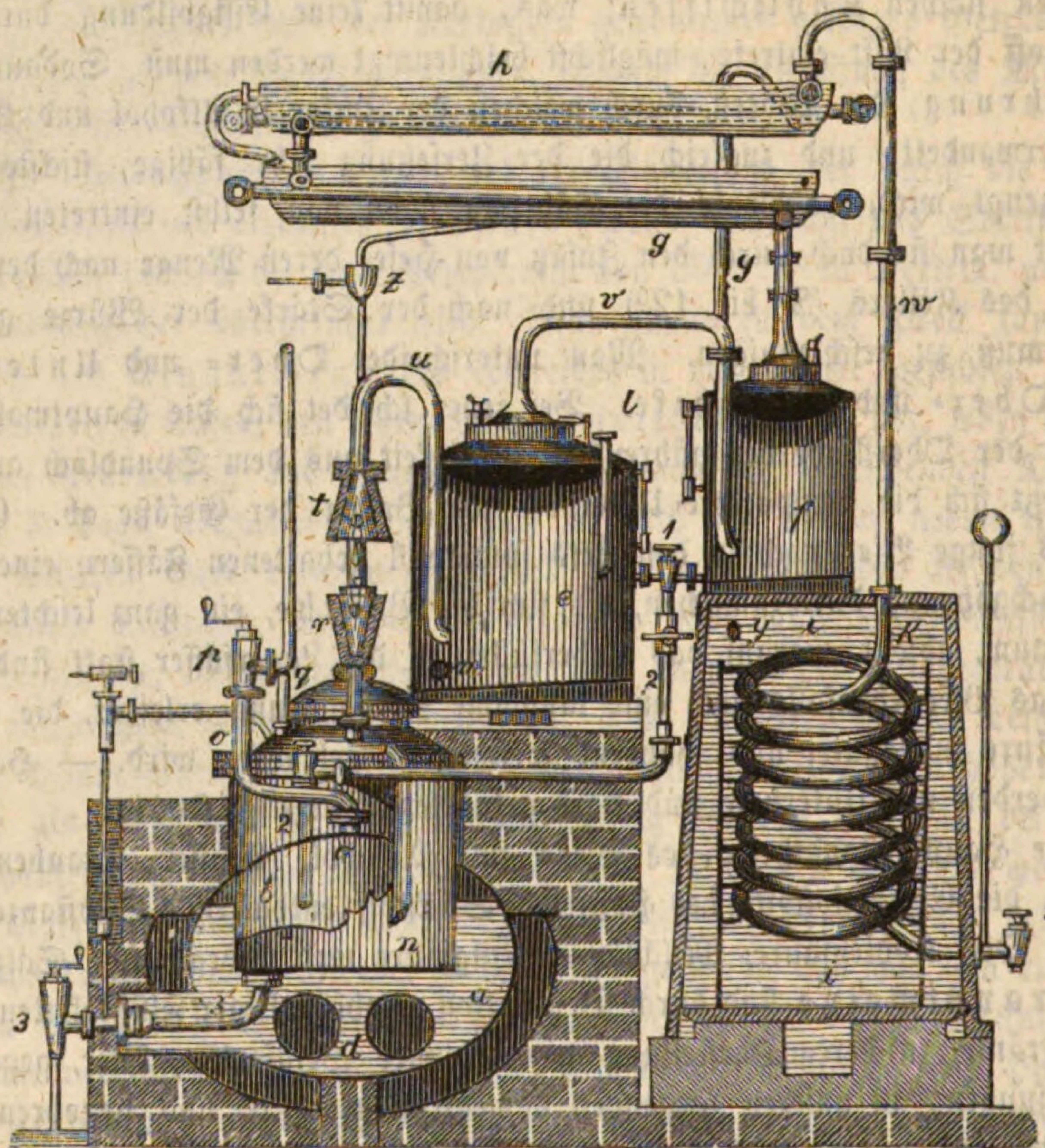
Branntweine sind durch Destillation alkoholhaltiger Flüssigkeiten bereitete Getränke, zu deren Darstellung man ordinäre Weinsorten, Bier, gegohrene Zuckerlösungen, in unseren Gegenden namentlich gemalzte und gegohrene Getreidearten und andere stärkemehlhaltige Substanzen verwendet.

Der Korn- oder Getreidebranntwein wird aus Roggen-, Weizen- und Gerstenschrot, in der Regel aus zwei dieser Getreidearten zugleich, unter Zusatz von Grün- oder Luftmalz, dann folgendem Einmaischen, Abkühlen der zuckerhaltigen Flüssigkeit, durch Bierhefe bei einer Temperatur von 20 bis 25° C. eingeleitete Gährung und endlicher Destillation des Gährungsprodukts erhalten, während der Kartoffelbranntwein aus gereinigten, gekochten und in der Wärme zerriebenen Kartoffeln unter Zusatz von Diastase in der Form von Malzschrot, im Uebrigen aber durch ähnliche Processe dargestellt wird.

Durch die Destillation (das Brennen) der Maische geht eine Weingeist enthaltende Flüssigkeit, der Lutter, über, welcher, um trinkbaren Branntwein von 40 bis 50 Volumprocent Alkoholgehalt zu liefern, noch einmal rectificirt werden muß, wobei zuerst ein starkes Produkt, der Vorlauf, dann das verwendbare, und zuletzt ein schwaches Destillat, der Nachlauf, erhalten wird. Zur Ersparung von Zeit, Arbeit und Brennmaterial einerseits, und Steigerung der Produktion andererseits sind in neuerer Zeit ununterbrochen arbeitende Apparate construirt worden (von Pistorius, Gall u. A.), welche sogleich 50,

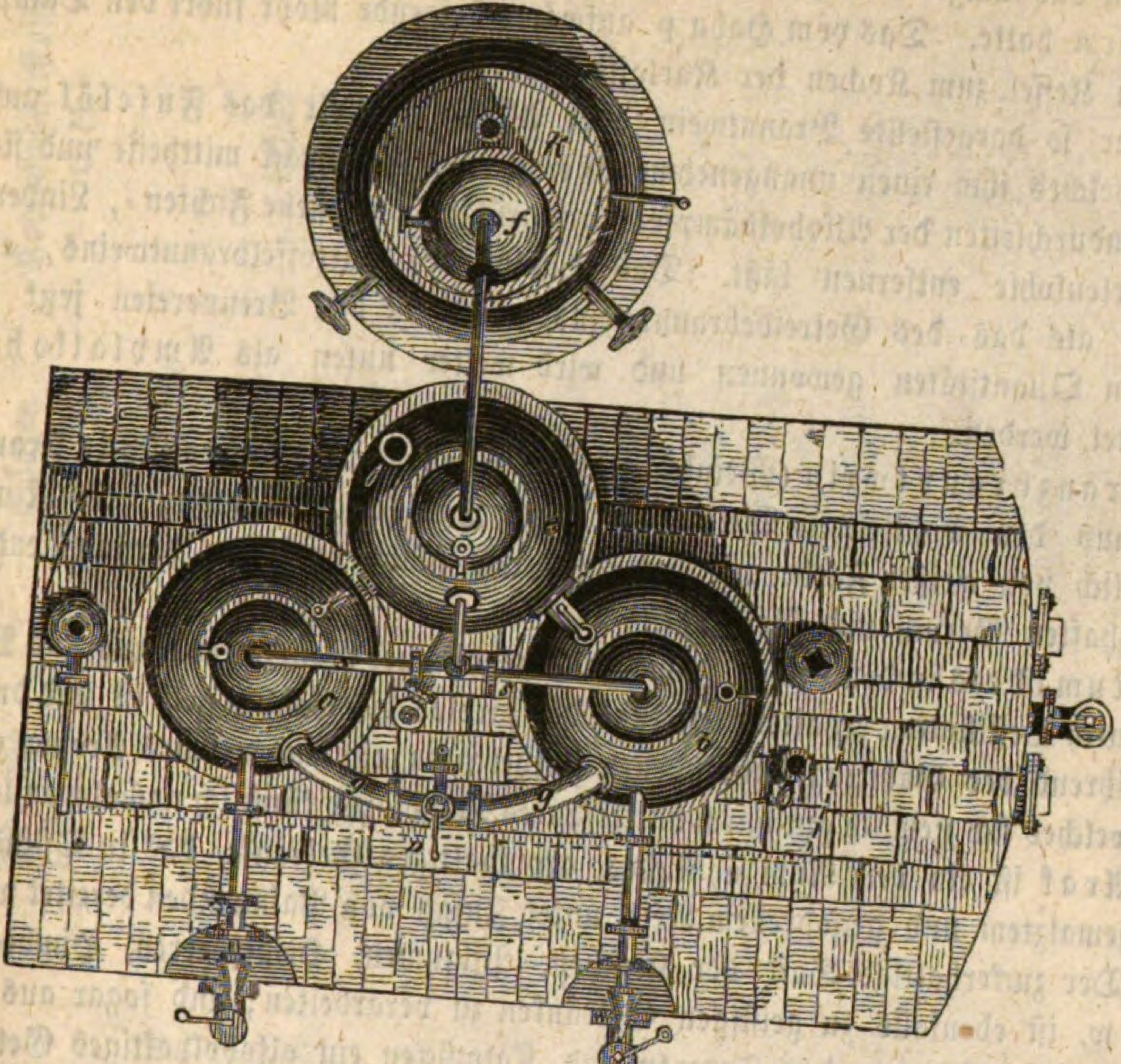
selbst 90procentigen Alkohol liefern. Wir wollen hier an den beiden folgenden Fig. 69a und 69b den nach einer Idee von Siemens durch Gall

Fig. 69 a.



ausgeführten, sogenannten Marienbadapparat etwas ausführlicher beschreiben. Die Fig. 69a stellt den Durchschnitt desselben mit nur der einen Blase gezeichnet, die Fig. 69b aber die Einrichtung von oben gesehen dar. Dieselben Buchstaben bezeichnen in den beiden Darstellungen dieselben Theile des Apparats. Die Haupttheile sind der Dampfkessel a mit seinen Feuerröhren d, die beiden in den Dampfkessel versenkten Destillirblasen b und c, der Vorwärmer e, der Luttersammler f, die Dephlogmatoren g und h, das Kühlfaß i mit dem Spiralrohr k. Die Operation beginnt damit, daß durch das Rohr l die Maische in den Vorwärmer e und von hier durch m n nach der Blase b (durch ein entsprechendes Rohr ebenso nach c) befördert wird. Nach Absperrung dieser Communication zwischen den Blasen und dem Vorwärmer e wird aus dem Kessel der Dampf durch die Röhre o nach dem Dreiweghahn p, von hier aber mittelst passender Stellung desselben nur nach einer der beiden Blasen durch q unter die Maische geleitet, so daß nunmehr hier in b die Destillation beginnt. Die entwickelten Dämpfe streichen, durch die Stellung des Hahns r genöthigt,

Fig. 69 b.



durch das Rohr s bis auf den Boden der andern Blase, um hier einen Theil des Wassers wieder zu condensiren und sich zugleich mit Alkohol zu bereichern und so also rectificirter nach dem Maischbehälter e durch den Hahn t und das Rohr u zu gelangen, wo neben dem Anwärmen der Maische wiederum eine Rectification statt findet. Von hier entweichen die Dämpfe durch v nach dem Lutterbehälter f, condensiren wieder einen Theil ihres Wassergehalts und steigen durch die fortwährend zuströmenden neuen Dämpfe gezwungen, nach den Dephlogmatoren g und h auf, um, nunmehr des größten Theils ihres Wassers beraubt, durch w wieder herab nach dem Kühlfaß zu gelangen, wo ihre vollständige Verdichtung und das Abziehen des Alkohols durch den Hahn x erfolgt. Das Wasserreservoir, welches höher liegt, als die Dephlogmatoren, sendet sein Wasser nach dem Boden des Kühlgefäßes, von wo es, etwas erwärmt, durch y nach h, von da nach g, nnd von hier endlich ganz heiß geworden nach z abfließt, um zur Speisung des Kessels oder zu andern Zwecken fortgeleitet zu werden. Der sich in f ansammelnde Lutter kann durch den Hahn 1 nach e, oder durch das Rohr 2 in den Dampfkessel abgelassen werden. Ist die Blase b an Alkohol erschöpft, so ist es die Blase c noch nicht, weßhalb man nun den Dampf in diese leitet, jene von dem Ganzen auf kurze Zeit absperrt, um die darin erthaltene Schlämpe durch das Rohr und den Hahn 3 zu entfernen. Darauf wird b von neuem durch um, e durch das Rohr l gefüllt, und es be-

ginnt nun das umgekehrte Spiel, da jetzt die Blase b dieselbe Rolle übernimmt, als zuvor a hatte. Das vom Hahn p aufwärts steigende Rohr führt den Dampf aus dem Kessel zum Kochen der Kartoffeln ab.

Der so dargestellte Branntwein oder Alkohol enthält das Fuselöl aufgelöst, welches ihm einen unangenehmen Geruch und Geschmack mittheilt und sich beim Hindurchleiten der Alkoholdämpfe durch gröblich zerstoßene Fichten-, Linden- oder Erlenkohle entfernen läßt. Das Fuselöl des Kartoffelbranntweins, ein anderes als das des Getreidebranntweins, wird in den Brennereien jetzt in größeren Quantitäten gewonnen und wird weiter unten als Amylalkohol betrachtet werden.

Franzbranntwein (Weinbranntwein, Cognac) wird namentlich in Frankreich aus den wohlfeilern Weinsorten durch Destillation erhalten. Er ist ursprünglich von weißer Farbe und hat einen von flüchtigen Oelen herstammenden gewürzhaften Geruch und Geschmack.

Rum ist das in den beiden Indien aus gegohrener Rohrzuckerlösung und Melasse durch Destillation erhaltene Getränk, das farblos bis röthlich gelb ist und durch die während der Gährung entstandenen Aetherarten ein angenehmes Aroma enthält, welches sich ziemlich gut durch buttersaures Aethyloxyd künstlich nachahmen läßt.

Arak ist ein dem Rum ähnliches, aromhaltiges Getränke, das in Ostindien aus gemalztem und gegohrenem Reis unter Zusatz von Palmrinden bereitet wird.

Der zuckerhaltige Saft der Kirschen, Pflaumen, Heidelbeeren, Himbeeren u. s. w, ist ebenfalls zu geistigen Getränken zu verarbeiten; und sogar aus der Stutenmilch wird von den Tataren und Kalmücken ein alkoholhaltiges Getränk bereitet, das sie Kumüsz oder Arki nennen.

Der gewöhnliche Alkohol repräsentirt eine Klasse von organischen Verbindungen des Ausdrucks $C_n H_{n+2} O_2$ *), welche darin übereinkommen, daß sich durch Entziehung von 1 Aeq. Wasser eine Reihe homologer Körper aus ihnen bildet, welche den allgemeinen Namen der Aetherarten führen, nach der Formel $C_n H_{n+1} O$ zusammengesetzt sind und durch fernern Verlust eines zweiten Wasseräquivalents Kohlenwasserstoffe $= C_n H_n$ liefern. Durch Abgabe auch ihres Sauerstoffs werden die Aether zu Körpergruppen von der Formel $C_n H_{n+1}$, welche man als die Radikale aller dieser Verbindungen ansehen darf, von denen aber bis jetzt nur wenige dargestellt sind. Werden den Alkoholen 2 Aeq. Wasser entzogen, so resultiren daraus die Aldehyde, deren Ausdruck $C_n H_n O_2$ ist, und nehmen diese wieder 1 Aeq. Sauerstoff auf, so gehen sie in Säuren über, die ebenso wie die ursprünglichen Körper, aus denen sie gebildet wurden, untereinander in Beziehung stehen und sich, als wasserhaltige Säuren gedacht, alle der Formel der fetten Säuren $C_n H_n O_4$ anschließen.

Den genetischen Zusammenhang dieser von den Alkoholen ableitbaren Verbindungen soll folgende Uebersicht verdeutlichen.

*) In diesen Formeln bedeutet n immer eine gerade Zahl.

Radikale C_nH_{n+1}	Aether $C_nH_{n+1}O$	Alkohole $C_nH_{n+2}O_2$	Aldehyde $C_nH_nO_2$	Säuren $C_nH_nO_4$	Kohlenwasserstoffe C_nH_n
—	—	—	—	—	—
Methyl C_2H_3	Methyloxyd C_2H_3O	Methylalkohol. Holzgeist $C_2H_3O + HO = C_2H_4O_2$		Ameisensäure $C_2H_2O_4$	
Aethyl C_4H_5	Aethyloxyd C_4H_5O	Aethylalkohol. Alkohol $C_4H_5O + HO = C_4H_6O_2$	Aethylaldehyd $C_4H_4O_2$	Essigsäure $C_4H_4O_4$	Ateten C_4H_4
Propyl C_6H_7			Propylaldehyd $C_6H_6O_2$	Propionsäure $C_6H_6O_4$	Propylen C_6H_6
Valyl C_8H_9		Valylalkohol $C_8H_9O + HO = C_8H_{10}O_2$	Valaylaldehyd $C_8H_8O_2$	Buttersäure $C_8H_8O_4$	Valylen C_8H_8
Amyl $C_{10}H_{11}$	Amyloxyd $C_{10}H_{11}O$	Amylalkohol. Fuselöl $C_{10}H_{11}O + HO = C_{10}H_{12}O_2$	Amylaldehyd $C_{10}H_{10}O_2$	Baldriansäure $C_{10}H_{10}O_4$	Amylen $C_{10}H_{10}$
Oenanthyl $C_{12}H_{13}$				Capronsäure $C_{12}H_{12}O_4$	
			Caprinylaldehyd $C_{20}H_{20}O_2$	Caprinsäure $C_{20}H_{20}O_4$	
		Cetylalkohol. Aethal $C_{32}H_{33}O + HO = C_{32}H_{34}O_2$	Cetylaldehyd $C_{32}H_{32}O_2$	Cetylsäure $C_{32}H_{32}O_4$	Ceten $C_{32}H_{32}$
		Cerotylalkohol. Cerotin $C_{54}H_{55}O + HO = C_{54}H_{56}O_2$		Cerotinsäure $C_{54}H_{54}O_4$	Ceroten $C_{54}H_{54}$
		Melissylalkohol. Melissin $C_{60}H_{61}O + HO = C_{60}H_{62}O_2$		Melissinsäure $C_{60}H_{60}O_4$	Melen $C_{60}H_{60}$

Die erst in ihren atomreicheren Gliedern lückenhaft werdende Reihe der Säuren $C_nH_nO_4$ ist Seite 407 vollständig aufgeführt. Die in die Augen springende Homologie unter den Körpern der übrigen Rubriken, der innere Zusammenhang zwischen den in horizontaler Linie aufgeführten Verbindungen, namentlich aber auch die Existenz einiger (so leicht oxydirbaren) Aldehyde, ohne entsprechenden Alkohol, aber mit entsprechender Säure, rechtfertigen die Annahme, daß die Zahl der Alkohole und somit auch der Aether, Aldehyde &c. der der Säuren gleichkommen, daß, wie man sich auszudrücken pflegt, jeder Alkohol eine zugehörige Säure haben werde, so daß man bei der Entdeckung einer neuen Alkoholart sogleich a priori schließen kann, wie die zugehörige Säure der Aether u. s. w. zusammengesetzt sein müsse.

Daß es noch gelingen wird, auch die Reihe dieser Radikale vollzähliger zu erhalten, läßt sich erwarten, sobald die in neuester Zeit zu ihrer Darstellung vorgezeichneten Wege für das vorhandene Material sorgfältig geprüft sein werden. Man hat nämlich in der Zerlegung der Jodverbindung der Aetherarten mittelst Zink in höherer Temperatur, oder mittelst Quecksilber im Sonnenlicht, sowie in der Elektrolyse des Kalisalzes der hierher gehörigen Säuren Mittel gefunden, oben aufgeführte Kohlenwasserstoffe darzustellen, welche als Radikale dieser Verbindungen angesehen werden dürfen, und nur aus dem Grunde einiges Bedenken erregen, daß bei ihrer Isolirung noch andere Zersetzungsprodukte auftreten, wie z. B. bei der Darstellung des Aethyls aus dem Jodäthyl durch Zink noch ölbildendes Gas = C_4H_4 und Methyl = C_2H_3 mit zum Vorschein kommen. Die Elektrolyse der Säuren liefert neben andern Produkten das Radikal der nächst niedern Reihe, welches durch Oxydation in die ihm zugehörige Säure übergeführt werden kann. So entsteht bei der galvanischen Zersetzung der Baldriansäure = $C_{10}H_{10}O_4$ das Valyl = C_8H_9, und aus diesem durch Oxydation die Buttersäure = $C_8H_8O_4$. Die galvanische Zerlegung der Capronsäure liefert Oenanthyl, die der Buttersäure Propyl, die der Essigsäure Methyl.

Eine Eigenthümlichkeit dieser Radikale scheint es zu sein, eine dem einfachen Wasserstoff sehr nahe kommende Rolle zu spielen, Eigenthümlichkeiten, die sich wahrscheinlich bei noch andern organischen Radikalen wieder finden werden und auch ganz die Ansicht rechtfertigen, welche wir über das Wesen eines solchen organischen Atomencomplexes an einem andern Orte aufgestellt haben. Es war eine sich nicht leicht Eingang verschaffende Annahme, daß ein so viele Atome in sich schließender Körper wie das Aethyl, Propyl, Valyl &c. ein einfaches Wasserstoffäquivalent vertreten könne, ohne wesentlich den Charakter der Verbindung zu ändern, daß im Ammoniak nicht allein ein, sondern alle drei Aequivalente H durch drei verschiedene organische Radikale sollten ersetzt werden können. Allein die erhobenen Bedenken sind heute beseitigt, da man eingesehen hat, wie ähnlich dem H sich jene Radikale nicht nur in Beziehung auf Elektropositivität, sondern auch auf innere chemische Natur ihrer Verbindungen verhalten. Jodwasserstoff zerfällt durch die Einwirkung des Sonnenlichts in seine Bestandtheile und Jodäthyl verhält sich ebenso, wenn nur das freiwerdende Jod

von anwesendem Quecksilber aufgenommen werden kann. Nach solchen Analogieen ist auch diejenige Ansicht keine allzu gewagte, nach welcher in den Säuren von der Formel $C_nH_nO_4$ Ameisensäuren zu erblicken sind, in welchen 1 H durch die homologen Alkoholradikale ersetzt ist.

Um auf die Vielfältigkeit der Abkömmlinge der Alkohole nur noch kurz hinzuweisen, mag hier noch wiederholt werden, daß die Säuren $C_nH_nO_4$ in höherer Temperatur Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_n, ihre Kalk- oder Barytsalze die Klasse der Acetone oder Ketone, die neutralen Ammoniaksalze durch Elimination von 2 Aeq. Wasser die sogenannten Amide, und von 4 Aeq. Wasser die Klasse der Nitrile liefern, aus welcher letztern durch andauernde Einwirkung einer Kalilösung die Säuren der nächst höheren Alkoholreihen gebildet werden.

Nach diesen nothwendigen Bemerkungen kehren wir zu dem Prototyp dieser sämmtlichen Körpergruppen zurück und betrachten jetzt die

Zersetzungsprodukte des Alkohols. Wirkt die so leicht Wasser aufnehmende Schwefelsäure auf Alkohol, so bilden sich je nach dem Grade der Temperatur und Concentration der auf einander einwirkenden Flüssigkeiten verschiedene Produkte, nämlich unter Entziehung von 1 Aeq. Wasser Aethyloxyd = C_4H_5O, welches unter bestimmten Verhältnissen entweder mit 1 Aeq. Säure eine neutrale, und mit 2 Aeq. Säure eine saure Verbindung eingeht, oder aber, von den Säuren getrennt, sich vollkommen isolirt darstellen läßt. Bei Entziehung von 2 Aeq. Wasser und höherer Temperatur wird neben geringen Mengen von Aethyloxyd aus dem Alkohol hauptsächlich ölbildendes Gas gewonnen.

Neutrales schwefelsaures Aethyloxyd C_4H_5O, SO_3 entsteht nur bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf vollständig entwässerten Alkohol oder Aether in der Kälte; ölartiges Liquidum von dem Geruch des Pfeffermünzöls und brennendem Geschmack, 1,12 spec. Gew., läßt sich destilliren und ist in rauchender Salpetersäure ohne Zersetzung auflöslich, so daß es durch Wasser wieder daraus gefällt werden kann. Beim Kochen mit Wasser zerfällt der Schwefelsäure-Aether in Alkohol, Aetherschwefelsäure und in zwei mit dieser letztern isomere Säuren, die Aethion- und Isäthionsäure.

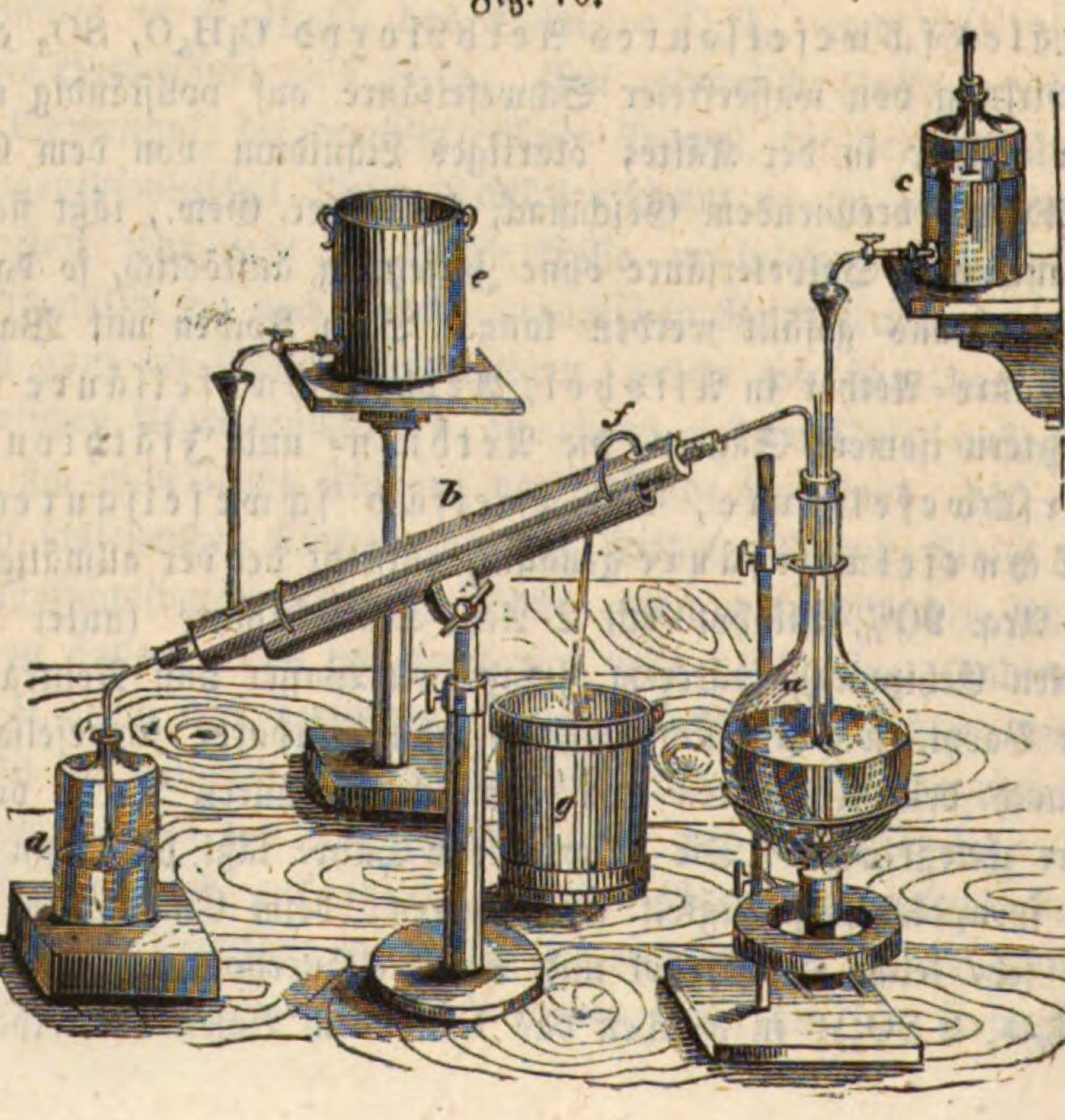
Aetherschwefelsäure, auch zweifach schwefelsaures Aethyloxyd und Schwefelweinsäure genannt, entsteht bei der allmäligen Vereinigung von 1 Aeq. 90% Alkohol mit 2 Aeq. Schwefelsäure (unter Vermeidung einer zu starken Erhitzung), späterem Zusatz von Wasser und Neutralisation mit kohlensaurem Baryt, wodurch sich löslicher krystallisirbarer schwefelsaurer Baryt bildet, der nach dem Abfiltriren von dem schwefelsauren Baryt vorsichtig mit Schwefelsäure zerlegt wird. Die so erhaltene Säure läßt sich dann im Vacuum bis zu einer syrupdicken Flüssigkeit concentriren; beim Eindampfen zersetzt sie sich dagegen sehr leicht in Alkohol und Schwefelsäurehydrat. Ihre Formel ist $HO + (C_4H_5O, 2\,SO_3)$, in welchen das HO durch Basen vertretbar ist, was

beweist, daß in der Verbindung nicht Schwefelsäure mit Alkohol, sondern mit dem darin enthaltenen organischen Oxyd zusammen getreten ist. Die Säure gehört den sogenannten gepaarten Säuren an. (Seite 340).

Wird die concentrirte Aetherschwefelsäure erwärmt, so zerfällt sie in Aether und Schwefelsäurehydrat, ein Vorgang, der ebenwohl stattfindet, wenn die bis auf 140° erhitzte Säure mit Alkohol zusammen kommt, wobei nur das Schwefelsäurehydrat in dem Momente seines Freiwerdens von neuem dem Alkohol eine entsprechende Menge Aethyloxyd entzieht, und damit wieder zu Aetherschwefelsäure wird, um denselben Zerlegungsprozeß wie vorher zu erleiden. Bei der trockenen Destillation ihres Kalk- oder Alkalisalzes entsteht neben Alkohol und schwefelsaurem Salz das sogenannte schwere Weinöl oder schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol $= C_4H_5O, SO_3 + C_4H_4, SO_3$, ein lösliches Liquidum, von pfeffermünzartigem Geruch, das bei 280° siedet und durch Kochen mit Wasser in Aetherschwefelsäure und Aetherol $= C_4H_4$, auch leichtes Weinöl genannt, zerfällt. Das Aetherol ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, von 0,92 spec. Gew. und zerfällt in der Kälte in zwei dem Aetherol isomere oder polymere Substanzen, davon eine, das kampferartige Aetherin, harte Krystalle bildet, die andere ein aromatisch riechendes ölartiges Liquidum ist.

Aether, C_4H_5O, Aethyloxyd ist die im Vorhergehenden schon oft genannte Verbindung, welche als das Oxyd des Radikals Aethyl $= C_4H_5$ anzusehen ist und mit HO verbunden, den Alkohol bildet, aus welchem sie auch dargestellt wird. Man erhält eine gute Ausbeute, wenn man 5 Th. Alkohol von 85—90 Volumpr. mit 9 Th. concentrirter Schwefelsäure vermischt und die Mischung aus einem, mit guter Kühlvorrichtung b (Fig. 70) versehenen

Fig. 70.



Kolben a destillirt, indem man dafür sorgt, daß nach eingetretenem Sieden durch den aus der Flasche c fortwährend zufließenden Alkohol die Temperatur der Flüssigkeit nicht 140° übersteigt, zu welchem Zweck durch den Kork des Kolbens ein Thermometer in dieselbe eingeführt ist. Der sich in d ansammelnde Aether ist, so gewonnen, in der Regel mit Alkohol, Wasser und schwefliger Säure verunreinigt, wovon man ihn durch Schütteln mit Kalkmilch, Destillation und nochmalige Rectification über Aetzkalk oder Chlorkalk befreien kann. Das Gefäß e enthält das Kühlwasser, welches, in b in die Höhe steigend, bei f nach dem Eimer g erwärmt abfließt.

Eine ähnliche Wirkung, wie die Schwefelsäure auf den Alkohol hat, kommt auch der Phosphor- und Arseniksäure, dem Fluor- und dem Chlorbor, dem Antimonzinn- und Zinkchlorür u. a. zu. Es findet immer eine Zerlegung des Alkohols in Aether und Wasser statt, welche zusammen überdestilliren, so daß, wenn man sich erinnert (Seite 425), daß beim Zusammenbringen von Alkohol und Schwefelsäure Aetherschwefelsäure entsteht, die sich bei der Berührung mit Alkohol in einer Temperatur von 140° in ihre Bestandtheile zerlegt und sich also sogleich von neuem diese gepaarte Säure bilden kann, um augenblicklich wieder demselben Prozeß zu unterliegen — man in folgender Gleichung den Vorgang der Aetherbildung ausdrücken kann:

$$\underbrace{AeO, HO}_{\text{Alkohol}} + \underbrace{AeO, 2\,SO_3 + HO}_{\text{Aetherschwefelsäure}} = 2\,AeO + 2\,(HO, SO_3)$$

Allein einer solchen Betrachtungsweise steht der Umstand entgegen, daß mit dem Aether gleichzeitig auch das Wasser, das mit ihm zuvor zu Alkohol verbunden war, überdestillirt und nicht an die Schwefelsäure tritt, daß eine kleine Menge von Schwefelsäure genügt, um sehr große Quantitäten von Aether darzustellen, daß ferner nicht alle wasserbegierigen Substanzen in dieser Wirkung auf den Alkohol übereinstimmen, d. h. Aether erzeugen, daß endlich auch schon bei einer Temperatur von 100° Aether gebildet wird. Man hat auch in dem Zerfallen des Alkohols einen katalytischen, durch den Contakt der Schwefelsäure bewirkten Proceß finden wollen; wir haben aber in der Einleitung dieses zweiten Theils gesehen, daß in diesen Bezeichnungen keine Erklärung der Erscheinung enthalten ist.

Das Bestreben der Schwefelsäure sich mit Basen zu verbinden, veranlaßt dieselbe, den Alkohol in Wasser und Aethyloxyd zu zerlegen, in Folge dessen das Aethyloxyd an die Stelle des basischen Wassers der Säure tritt, womit sich dann um Aetherschwefelsäure zu bilden noch 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat vereinigt, während die hierbei aus dem Alkohol und der Schwefelsäure ausgetretenen 2 Aeq. Wasser die noch außerdem anwesende Schwefelsäure verdünnen. In dem Moment der Zerlegung der Aetherschwefelsäure, welche bei 127° beginnt, bemächtigt sich die dadurch frei werdende wasserfreie Schwefelsäure alles freien und gebundenen Wassers in ihrer Umgebung und der Aether kann von hier also kein Wasser mit sich fortnehmen. Dieses folgt ihm aber vermöge

seiner Tension aus der sich nicht am Orte der Zersetzung befindlichen verdünnteren Schwefelsäure (Liebig).

Der **Aether** ist eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von erquickendem, angenehmem Geruch und brennendem, scharfem Geschmack; sein spec. Gew. bei $0^0 = 0{,}736$; er siedet bei 35^0, erstarrt bei -44^0, ist ganz außerordentlich flüchtig, schon bei gewöhnlicher Temperatur, und wirkt dadurch erkältend; er entzündet sich sehr leicht und brennt mit leuchtender etwas rußender Flamme; seine mit Luft gemengten Dämpfe erzeugen ein höchst explosives gefährliches Gasgemisch; außerdem wirkt die atmosphärische Luft oxydirend auf ihn unter Bildung von Aldehyd oder höherer Oxydationsstufen, wie acetylige Säure und Essigsäure. Der Aether löst $^1/_{36}$ seines Gewichts Wasser auf, wird aber umgekehrt von 9 Gewichtstheilen Wasser aufgelöst. Mit Alkohol ist er dagegen in jedem Verhältniß mischbar. Wie dieser wird er auch als ein geschätztes Auflösungsmittel vieler in Wasser schwer oder unlöslicher Stoffe angewendet, so namentlich für Fette, flüchtige Oele, organische Pflanzenbasen, Harze, Kautschuk, ferner für Schwefel, Phosphor, welche beim Verdampfen des Aethers sich in Krystallen absetzen, sodann für Brom, Jod, die meisten Schwermetallchloride, fast gar nicht aber löst er unorganische sauerstoffhaltige Verbindungen. Einige Gase wie Ammoniak- und Stickstoffoxydgas werden leicht von Aether absorbirt. — Aetherdampf wirkt auf den thierischen Organismus berauschend, in größerer Menge betäubend und selbst tödtlich, und ist aus diesem letztern Grunde bei chirurgischen Operationen als gefühlabstumpfendes Mittel durch das ungefährlichere Chloroform ersetzt worden.

Das Aethyloxyd tritt in zwei Modificationen auf, nämlich in der einen, welche so eben beschrieben wurde und nicht die Fähigkeit hat, mit andern elektronegativen Körpern in Verbindung zu treten, die also gar keine basischen Eigenschaften besitzt, sondern beim Zusammenbringen mit fremden Körpern diese entweder auflöst oder völlig indifferent dagegen bleibt oder durch dieselben zerlegt wird; die andere Modifikation ist in isolirter Gestalt nicht zu erhalten und nur bekannt in ihren Verbindungen mit Säuren, aus denen sie bei der Abscheidung nicht anders als in Vereinigung mit HO, also als Alkohol, hervorgeht, ein Verhalten, das in derselben Weise bei der Abscheidung der Fettbasis Lipyloxyd stattfindet und durch welches sich die Fette den Alkoholen sehr nähern.

Verbindungen des Aethyloxyds mit Säuren. Es scheint, daß alle Säuren mit dem Aethyloxyd neutrale oder saure Verbindungen eingehen können, die sich aber von den gewöhnlichen Salzen dadurch sehr unterscheiden, daß in ihnen der elektronegative Bestandtheil auf den gewöhnlichen Wegen durch Reagentien nicht nachweisbar ist und daß, wie zuvor erwähnt, bei ihrer Zerlegung nicht das basische Aethyloxyd, auch nicht ein Hydrat hervorgeht, welchem in ähnlicher Weise, wie andern Oxydhydraten, das Wasser leicht entzogen werden könnte. Mit den Wasserstoffsäuren erzeugt das Aethyloxyd unter Wasserabscheidung Verbindungen, in denen das Radikal Aethyl mit dem

Radikal der Wasserstoffsäure enthalten ist und die ebenso als salzartige Verbindungen betrachtet werden müssen wie die aus einer Wasserstoffsäure und einem Oxyde entspringenden Haloïdsalze der unorganischen Chemie.

Die indifferenten, neutralen, ein Aeq. Säure enthaltenden Verbindungen werden zusammengesetzte Aetherarten genannt, die sich in die sauerstoffhaltigen Aetherarten und die Haloïdäther spalten. Die zwei Aeq. Säure enthaltenden Verbindungen heißen Aethersäuren.

Sauerstoffhaltige zusammengesetzte Aetherarten. Die hierher gehörigen Verbindungen sind wasserfrei, häufiger flüssig als fest und krystallisirend; fast alle sind flüchtig, selbst auch, wenn sie starke unorganische, an sich schwer flüchtige Säuren enthalten; das Aethyloxyd hat in ihnen die Säure stets vollkommen neutralisirt; ihr Geruch ist ätherartig, ihr Geschmack scharf und brennend. Von ihrer Zerlegung war schon die Rede.

Es ist bisher nur bei dem (S. 425) beschriebenen neutralen schwefelsauren Aethyloxyd gelungen, durch unmittelbare Vereinigung seiner Bestandtheile diese Verbindung darzustellen; es kann vielmehr die Säure das Aethyloxyd nur im Momente von dessen Abscheidung aus Alkohol oder aus Aethersäuren an sich ziehen. Die gewöhnlichsten Arten der Darstellung dieser Aetherarten sind die, daß man Salzsäuregas in Alkohol bis zur Sättigung einleitet und nach Zusatz der mit einem Aether zu verbindenden Säure destillirt, — oder, daß man die Säure mit Alkohol, zweckmäßig noch unter Zusatz von Schwefelsäure, destillirt, — oder daß man das Salz der in den zusammengesetzten Aether überzuführenden Säure gleichzeitig mit Schwefelsäure und Alkohol der Destillation unterwirft, — oder auch, indem ein äthersaures Salz mit einem, die verlangte Säure enthaltenden zweiten Salze der gegenseitigen Zerlegung exponirt wird.

Einige der wichtigsten zusammengesetzten Aetherarten sollen hier erwähnt werden.

Salpetersaures Aethyloxyd $C_4H_5O \,.\, NO_5$ entsteht, wenn gleiche Theile Weingeist und starker Salpetersäure mit einer geringen Menge von Harnstoff destillirt werden, wobei letzterer die sich bildende salpetrige Säure zu zerlegen die Aufgabe hat. Farblose, süßlich schmeckende und riechende Flüssigkeit von 85° Siedepunkt und 1,112 spec. Gewicht.

Salpetrigsaures Aethyloxyd $C_4H_5O \,.\, NO_3$, auch Salpeteräther genannt, bildet sich beim Einleiten von NO_3 in abgekühlten Alkohol, auch bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf Alkohol, jedoch ist diese letztere Darstellungsmethode, wegen der Heftigkeit der Reaktion gefährlich. Farblose bis gelbliche nach Reinetten riechende Flüssigkeit von 0,886 spec. Gew. und 21° Siedepunkt, weßhalb sie sich nicht gut aufbewahren läßt.

Kohlensaures Aethyloxyd $C_4H_5O \,.\, CO_2$ bildet sich bei der Zerlegung des oxalsauren Aethyloxyds neben sich entwickelndem CO und ist ein farbloses, aromatisch riechendes Liquidum, das bei 126° siedet und ein spec. Gew. von 0,975 hat.

Phosphorsaures Aethyloxyd 3 $(C_4H_5O) . PO_5$ wird durch trockene Destillation der biätherphosphorsauren Salze erhalten. Aetherartig riechendes farbloses Liquidum, das bei 143° siedet.

Außerdem bilden noch die Borsäure, die schweflige Säure, die Kieselsäure sogar in 3 Verhätnissen, die Cyan- und Cyanursäure und wohl alle organischen Säuren mit dem Aethyloxyd neutrale Verbindungen, von welchen letzteren namentlich der Essigäther oder das essigsaure Aethyloxyd $C_4H_5O + C_2H_3O_3$, zu erhalten durch Destillation von Alkohol, Schwefelsäure und essigsaurem Natron, der Buttersäureäther, welcher geistigen Getränken ein gewisses Bouquet zu verleihen angewendet wird, sodann der Oenanthäther, der die sogenannte Blume des Weins ausmacht, von allgemeinem Interesse sind.

Die Haloïdäther gehen, wie schon erwähnt, aus der Vereinigung der Wasserstoffsäuren mit Aethyloxyd unter Abscheidung von HO (gebildet durch den H der Säure und den O des Oxyds) hervor. Sie sind meist farblose Flüssigkeiten, in Wasser wenig auflöslich, intensiv riechend und leicht entzündlich.

Aethylchlorür C_4H_5Cl, auch leichter Salzäther genannt, entsteht bei der Destillation von mit Salzsäuregas gesättigtem Alkohol, überhaupt bei der Einwirkung von Chlorverbindungen auf Aethyloxyd enthaltende Substanzen. Es ist eine farblose, zwiebel- oder knoblauchartig riechende Flüssigkeit, von 0,921 specif. Gew. und 110° Siedepunkt.

Aethylbromür C_4H_5Br entsteht durch allmähligen Zusatz von Brom zu Phosphor enthaltendem Alkohol, wobei zunächst der Wassergehalt des letztern zerlegt wird, dann phosphorige Säure und Bromwasserstoffsäure sich bilden und durch die Einwirkung dieser auf den Alkohol das Bromäthyl entsteht. Farblose, bei 41° siedende Flüssigkeit von 1,433 spec. Gewicht.

Aethyljodür C_4H_5J wird durch Destillation von Phosphorjodür mit Alkohol erhalten. Farbloses, bei 64° siedendes Liquidum von 1,92 spec. Gew., zersetzt sich, mit Zink in einer zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, in

Aethyl C_4H_5, ölbildendes Gas C_4H_4, Aethylwasserstoff $C_4H_5 + H$ und Zinkjodür. Das Aethyl darf als das Radikal aller hierhergehörigen Verbindungen angesehen werden. Es ist ein farbloses, hellbrennendes Gas, das bei — 18° noch nicht flüssig wird, sich aber bei noch tieferer Temperatur und durch Druck condensiren läßt. Alkohol nimmt das Gas leicht auf, Wasser nicht; Chlor verbindet sich nur im Sonnenlichte damit.

Aethylcyanür C_4H_5Cy bildet sich bei der Destillation eines Gemisches von Cyankalium mit ätherschwefelsaurem Kali oder bei der Einwirkung wasserfreier Phosphorsäure auf propionsaures Ammoniak. Farblose, durchdringend knoblauchartig riechende Flüssigkeit von 0,79 spec. Gew. und 82° Siedepunkt; wird durch Kalium in Aethylwasserstoff und Cyanäthin, eine dem Aethylcyanür polymere, alkaliartige Verbindung, zerlegt.

Schwefeläthyl C_4H_5S ist eine Verbindung, in welcher der Sauerstoff

des Aethyloxyds durch Schwefel erſetzt iſt, gerade ſo wie das KO dem KS entſpricht. Es wird erhalten durch Einleiten von Aethylchlorür in eine Auflöſung von Einfach-Schwefelkalium in Alkohol oder wenn man mit Salzſäuregas geſättigten Alkohol auf Schwefeleiſen einwirken läßt, oder auch durch Deſtillation eines ätherſchwefelſauren Salzes mit Einfach-Schwefelkalium. Farbloſe, unangenehm knoblauchartig riechende, leicht bewegliche Flüſſigkeit, die bei 73° ſiedet, und ein ſpec. Gew. von 0,825 hat.

Wie ſich das Kalium mit 2 und 3 Aeq. Schwefel verbindet, ſo ſind auch das Aethylbiſulfuret $C_4H_5S_2$ und Aethyltriſulfuret $C_4H_5S_3$ bekannt; und wie ferner jene ſogenannten Sulfobaſen mit Sulfoſäuren ſalzartige Verbindungen eingehen, ſo vereinigt ſich auch das AeS mit Schwefelwaſſerſtoff, nämlich bei der Deſtillation einer Löſung von ätherſchwefelſaurem Kali mit Kaliſulfhydrat zu Aethylſulfhydrat $C_4H_5S + HS$, auch Mercaptan genannt, der Eigenſchaft wegen, mit Queckſilberoxyd ſich energiſch zu einer weißen Verbindung vereinigen zu können. Man kann das Mercaptan als Alkohol betrachten, in welchem die beiden Sauerſtoffatome durch Schwefel erſetzt ſind. Es iſt eine farbloſe, unangenehm knoblauchartig riechende Flüſſigkeit, die bei 36° ſiedet, bei — 22° erſtarrt, und ein ſpec. Gew. von 0,84 hat. Kommt das Äthylſulfhydrat mit Metalloxyden in Berührung, ſo tritt derſelbe Austauſch ein, wie bei der Wirkung von HS auf dieſelben Körper; es bildet ſich Waſſer und die ſogenannten Mercaptide.

Das Schwefeläthyl vereinigt ſich auch mit Schwefelkohlenſtoff (Kohlenſulfid) zu Aethylſulfocarbonat $AeS + CS_2$ und das Aethyloxyd damit zu $AeO + 2\ CS_2 + HO$, einer höchſt durchdringend knoblauchartig riechenden Flüſſigkeit, die mit Alkalien gelbe Salze bildet.

Das Rhodan oder Schwefelcyan C_2NS_2 bildet bei der Deſtillation von Rhodankalium mit einem ätherſchwefelſauren Alkaliſalz Aethyl-Rhodanür AeC_2NS_2.

Wir haben in dem Vorhergehenden geſehen, daß das in dem Momente der Zerlegung des Alkohols frei werdende (ſich im status nascens befindende) Aethyloxyd ſich allein mit andern elektronegativen Körpern verbinden kann, aber ebenwohl auch erwähnt, daß das neutrale ſchwefelſaure Aethyloxyd als Ausnahme bei dem Zuſammenbringen von Aether (der andern Modification) mit waſſerfreier Schwefelſäure ſich bilde. Noch andere bekannt gewordene Verbindungen ſind das Aethyloxyd-Zinnchlorid $2\ AeO + SnCl$ und das Aethyloxyd-Titanchlorid $2\ AeO + TiCl_2$.

Die Aetherſäuren. Man verſteht unter Aetherſäuren die ſauren Verbindungen des Aethyloxyds mit Sauerſtoffſäuren in dem Verhältniß, daß, wie auch bei den entſprechenden unorganiſchen Verbindungen, 1 Aeq. Aethyloxyd zuſammengetreten iſt mit 2 Aeq. Säure und 1 Aeq. Waſſer, welches letztere durch baſiſche Oxyde erſetzt werden kann, wodurch dann neutrale Doppelſalze entſtehen, welche durchgängig in Waſſer auflöslich ſind. Die Anzahl der

bis jetzt bekannt gewordenen Aetherſäuren iſt viel geringer als die der zuſammengeſetzten Aetherarten; die wichtigſten unter ihnen ſind:

Die Aetherſchwefelſäure, welche ſchon Seite 425 erwähnt worden iſt, ferner die Aetherphosphorſäuren.

Die gewöhnliche Aetherphosphorſäure $(2\,HO + AeO)\,PO_5$ bildet ſich ganz auf analoge Art wie die Aetherſchwefelſäure, geſtattet aber ſelbſt die Anwendung von Siedehitze bei ihrer Koncentration und kann in Kryſtallen erhalten werden. Die Biätherphosphorſäure $(HO + 2\,AeO)\,.\,PO_5$ entſteht bei der Einwirkung von waſſerfreier Phosphorſäure auf Alkohol und kryſtalliſirt ebenfalls. Die Triätherphosphorſäure $3\,(AeO)\,.\,PO_5$ iſt merkwürdiger Weiſe eine ſaure Verbindung.

Die Aetherkohlenſäure iſt nur in Verbindung mit Baſen bekannt als $RO + (AeO\,.\,2\,CO_2)$ und kann daher dieſe Verbindung als ein Doppelſalz von $AeO\,.\,CO_2 + RO\,.\,CO_2$ angeſehen werden. Sie entſteht beim Einleiten von CO_2 in eine Auflöſung von Kali in abſolutem Alkohol. Erſetzt man darin allen Sauerſtoff durch Schwefel, ſo wird dadurch Xanthogenſäure erhalten.

Zu erwähnen wären hier noch:

Die Aetheroxalſäure $(AeO\,.\,2\,C_2O_3) + HO$

Die Aetherborſäure $AeO\,.\,2\,BO_3$

Die Aetherweinſäure $(AeO\,.\,2\,\overline{T}) + HO$.

Am Schluſſe der Aethylverbindungen haben wir noch der Vereinigung des Waſſerſtoffs, namentlich aber der ſehr intereſſanten Vereinigung von Metallen mit demſelben zu gedenken.

Der Aethylwaſſerſtoff $C_4H_5 + H$ bildet ſich bei der Einwirkung von Zink auf Jodäthyl, wenn Queckſilber zugegen iſt, und des Kaliums auf Cyanäthyl. Er iſt ein farbloſes, in waſſerfreiem Alkohol auflösliches Gas, das ſich als Methyl $= 2\,(C_2H_3)$ betrachten ließ, wenn nicht einige Gründe, die übrigens noch nicht ganz feſtgeſtellt ſind, dagegen ſprächen.

Das Zinkäthyl $(C_4H_5)\,Zn$ erzeugt ſich, wenn fein zertheiltes Zink in höherer Temperatur in zugeſchmolzener Glasröhre auf Jodäthyl einwirkt, neben einem Gemiſche von Aethyl, Methyl und ölbildendem Gas als eine weiße kryſtalliniſche Maſſe, die von Waſſer in Zinkoxyd und Methylgas zerſetzt wird, bei der Deſtillation im Waſſerſtoffſtrom aber eine farbloſe durchdringend und widrig riechende Flüſſigkeit liefert, welche an der Luft oder im Sauerſtoff mit glänzender, grünlich-blauer Flamme unter Bildung eines reichlichen Zinkoxydrauchs verbrennt.

Das Stibäthyl $3\,(C_4H_5) + Sb$ iſt ein dünnflüſſiges Liquidum von zwiebelartigem Geruch, ebenfalls an der Luft ſich entzündend und mit blendend weißer Flamme verbrennend; es ſiedet bei 158° und iſt in Aether und Alkohol auflöslich. Seine Verwandtſchaft zu den Elementen iſt ſehr groß, ſogar größer als die des Kaliums, weßhalb es ſich mit Sauerſtoff, Schwefel, Selen und den Haloïden direkt vereinigen kann. In ſeiner Zuſammenſetzung entſpricht es dem Antimonwaſſerſtoff H_3Sb. Aethylſtibyl $(C_4H_5)\,Sb$ iſt die Antimonver-

bindung, welche nur 1 Aeq. Aethyl enthält und 5 Aeq. Sauerstoff, Schwefel u. s. w. aufnehmen kann.

Auch das **Zinnäthyl** ist dargestellt worden, und es ist sehr wahrscheinlich, daß bald auch Verbindungen des Aethyls mit Arsenik und Phosphor aufgefunden werden. Diese Verbindungen haben aus dem Grunde ein ganz besonderes Interesse, weil sie durch ihr, dem weiter unten zu erwähnenden Kakodyl ähnliches, Verhalten sich als metalleinschließende Radikale zu erweisen scheinen, indem wenigstens das Stibäthyl allen Anforderungen an ein organisches Radikal sehr genügend entspricht.

Oelbildendes Gas C_4H_4 oder **Elayl**. Wir haben oben erwähnt, daß die Schwefelsäure dem Alkohol in höherer Temperatur, als zur Bereitung des Aethers angewendet wird, nämlich bei 160°, nicht ein, sondern 2 Aeq. Wasser entzieht, wodurch ein gasförmiger Körper erhalten wird, über dessen Darstellung und Eigenschaften schon im unorganischen Theil dieses Werkchens (Seite 138) das Nöthigste gesagt worden ist.

$$\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} \left\{ \begin{array}{l} C_4H_4 \text{ ölbildendes Gas} \\ \underbrace{H_2O_2 + 2\,HO}_{C_4H_6O_2.} \end{array} \right.$$

Das Elaylgas erleidet durch die Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht je nach dessen Stärke und der Qualität des dargebotenen Chlors verschiedene Zersetzungen, von denen die bekannteste diejenige ist, welche sich erzeugt, wenn gleiche Volumina feuchten Elayl- und Chlorgases in ein großes Glasgefäß von entgegengesetzten Seiten zugleich einströmen, worin sie der Wirkung des zerstreuten Sonnenlichtes ausgesetzt sind. Die beiden Gase vereinigen sich unter Erhitzung und das Produkt, **Elaylchlorür** (Holländische Flüssigkeit, Oel des ölbildenden Gases) $C_4H_4Cl_2$ rinnt in ölartigen Streifen an den Wänden herab. Es ist ein farbloses, angenehm süßlich riechendes ölartiges Liquidum, das mit grüner Flamme verbrennt, bei 84° siedet und bei dem Zusammenmischen mit einer alkoholischen Kalilösung unter Abscheidung von Chlorkalium und Bildung von **Vinylchlorür** C_4H_3Cl, zersetzt wird.

$$C_4H_4Cl_2 + HO\,,KO = KCl + HO + C_4H_3Cl.$$

Das Vinylchlorür (in welchem aus später zu entwickelnden Gründen ein dem Allyl C_6H_5 homologes Radikal Vinyl C_4H_3, das nicht identisch mit Acetyl, angenommen ist) ist eine schon bei 0° siedende, sehr flüchtige, zwiebelartig riechende Flüssigkeit, die erhalten wird, wenn jenes alkoholische Gemisch destillirt und bei der Condensation der Dämpfe der Alkohol von Schwefelsäure absorbirt und das Chlorür in stark abgekühltem Gefäße aufgesammelt wird. Nach der Substitutionstheorie ist dieser Körper Elaylgas, in welchem H durch Cl ersetzt ist $= C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl\end{matrix}\right.$, so daß man nun weiter annehmen kann, das Elaylchlorür bestehe aus diesem und Chlorwasserstoffsäure $C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl\end{matrix}\right.$, $HCl = C_4H_4Cl_2$, da nach obiger Formel Kali so leicht HCl daraus abzuscheiden vermag.

Setzt sich die Einwirkung des Chlors auf das Vinylchlorür immer weiter im Sonnenlichte fort, so erhält man der Reihe nach Produkte, in denen immer mehr Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist. Ebenso sind in dem Elaylchlorür nach und nach alle H atome durch Cl leicht zu substituiren, so daß sich also aus dem Elaylgas, das man mit Zugrundlegung des Vinylradikals C_4H_3 Vinylwasserstoff $(C_4H_3)\,H$ nennen kann, folgende 2 Reihen ableiten:

Elayl-Reihe.

Vinylwasserstoff .	$(C_4H_3)\,H$
Vinylchlorür . .	$(C_4H_3)\,Cl$;
Chlorvinylchlorür .	$\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)\,Cl$;
Bichlorvinylchlorür	$\left(C_4\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.\right)\,Cl$;
Trichlorvinylchlorür	$(C_4Cl_3)\,Cl$;

Elaylchlorür-Reihe.

Vinylchlorür-Chlorwasserstoff	$(C_4H_3)\,Cl\,.\,HCl = C_4H_4\,,\,Cl_2$	Elaylchlorür
Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff	$\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)Cl\,.\,HCl = C_4\left\{\begin{matrix}H_3,\\Cl\end{matrix}\right.\,Cl_2$	Chlorelaylchlorür (Acetylsuperchlorid)
Bichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff	$\left(C_4\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.\right)Cl\,.\,HCl = C_4\left\{\begin{matrix}H_2,\\Cl_2\end{matrix}\right.\,Cl_2$	Bichlorelaylchlorür (Formylsuperchlorid)
Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff	$(C_4Cl_3)\,Cl\,.\,HCl = C_4\left\{\begin{matrix}H\\Cl_3,\end{matrix}\right.\,Cl_2$	Trichlorelaylchlorür
	$C_4Cl_4\,Cl_2$	Quadrichlorelaylchlorür.

Brom und Jod erzeugen dem Elaylchlorür analoge Verbindungen von $C_4H_4Br_2$ und $C_4H_4J_2$, von denen die letztere krystallinisch ist. Sie werden in ähnlicher Weise durch eine alkoholische Kalilösung zerlegt zu C_4H_4Br und C_4H_4J, und die Bromverbindung ist dann noch durch weitere Einwirkung des Broms in $C_4H_3Br_3 = \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Br\end{matrix}\right.\right)\,Br\,.\,HBr$ überzuführen.

$C_4H_4S_2$ bildet sich bei der Behandlung von Elaylchlorür mit einer alkoholischen Schwefelkaliumlösung

Eine sehr merkwürdige Verbindung geht das Platin mit dem Elayl ein, indem man Alkohol mit Platinchlorür erwärmt, wobei sich neben andern Produkten, wie Aldehyd und Salzsäure, Elaylplatin bildet, das die interessante Eigenschaft hat, bei seiner bedeutenden Porosität Gase in viel größerer Menge, als das Platinschwarz, in sich aufzunehmen und beim Erhitzen an der Luft aus diesem Grunde mit Explosion zu verbrennen.

Oxydationsprodukte des Alkohols und Aethers.

Der Alkohol erleidet, wie der Aether, durch die Einwirkung oxydirender Mittel, je nach der Qualität und dem Angriff derselben, einen Verlust von 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff, für welche ebensoviel Sauerstoff wieder eintritt, so daß daraus 2 Körper, der Aldehyd und die Essigsäure, resultiren, welche nur

durch ihre Ableitung noch mit dem Aethyl in Verbindung stehen, da in der Essigsäure (durch den Austritt von 2 H aus dem Radikal Aethyl) ein neues abgeleitetes wasserstoffärmeres Radikal, das Acetyl C_4H_3, angenommen werden muß.

Oxydationsmittel für diesen Zweck sind die üblichen, wie Salpetersäure, saures chromsaures Kali mit Schwefelsäure, Chromsäure, Platinschwarz, Chlor, Braunstein und Schwefelsäure u. s. w., Oxydationsprodukte aber Aldehyd, acetylige Säure, Acetal, Essigsäure, Essigäther. Geht die Oxydation in höherer Temperatur vor sich, so tritt Ameisensäure auf und endlich bei lebhafter Verbrennung Wasser und Kohlensäure.

Der Aldehyd, Acetaldehyd, $C_4H_4O_2 = C_4H_3O + HO$, wird am vortheilhaftesten dargestellt durch Destillation eines Gemenges von Alkohol, Braunstein und verdünnter Schwefelsäure in geräumiger Retorte und bei Anwendung einer guten Kühlvorrichtung. Das unreine Destillat rectificirt man über Chlorcalcium, setzt die gleiche Menge Aether hinzu und leitet Ammoniakgas in die Flüssigkeit, wodurch sich nach längerer Zeit Aldehydammoniak in Krystallen abscheidet, das durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt werden kann. Der Aldehyd erfordert dann eine nochmalige Rectification über Chlorcalcium. Aether und Alkohol erzeugen beim Hindurchleiten ihrer Dämpfe durch schwachglühende Röhren ebenfalls Aldehyd. Auch bildet sich derselbe bei der Oxydation der Proteïnsubstanzen und der Milchsäure, bei der Schnellessigfabrikation und bei der Destillation des Holzes.

Denkt man sich aus dem Alkohol 2 H entfernt, $C_4H_6O_2 - H_2$, so bleibt $C_4H_4O_2 = C_4H_3O + HO$ übrig, von welchem Verhalten (Alkohol dehydrogenatus) die Benennung des Aldehyds herrührt. Der Aldehyd ist eine farblose, das Licht stark brechende, erstickend riechende Flüssigkeit, welche mit blaßweißer Flamme verbrennt, sich sehr leicht unter Sauerstoffabsorption zu Essigsäure oxydirt, (die sich überhaupt nur aus dem Aldehyd bilden zu können scheint), Schwefel-Phosphor und Jod auflöst, bei 21°8 siedet und ein spec. Gew. von 0,79 hat. Eine Folge der starken Neigung des Aldehyds, sich höher zu oxydiren, ist die durch denselben zu bewirkende leichte Reducirbarkeit mancher Oxyde, wie namentlich des Silberoxyds; kaustische Alkalien verwandeln den Aldehyd in eine braune, zähe Masse, das Aldehydharz. Die krystallisirende Ammoniakverbindung und die Vereinigung dieser mit schwefliger Säure charakterisiren diesen Körper noch ganz besonders. Aus der gleichzeitigen Einwirkung von Blausäure und Chlorwasserstoffsäure auf Acetaldehydammoniak bildet sich das Alkaloïd Alanin, und durch Einwirkung von HS die schwefelhaltige Base Thialdin. Beim längern Aufbewahren geht der Aldehyd in zwei ihm prozentisch gleich zusammengesetzte Körper, den festen, in Wasser unlöslichen Metaldehyd und den in Wasser löslichen Elaldehyd, über.

Der Aldehyd kann als das Oxydhydrat des Radicals Acetyl angesehen werden, und es ist oben schon berührt worden, in welcher Beziehung er zu dem Aether, dem Alkohol und der Essigsäure steht. Sowie man sich den Aethylalkohol als den Prototyp gewisser, ihm ähnlich zusammengesetzter Verbindungen

betrachtet, die deßhalb auch den generellen Namen der Alkohole führen, ebenso ist dieser Acetaldehyd der Prototyp einer Reihe von sogenannten Aldehyden, deren zugehörige Glieder theils bekannt, theils noch nicht dargestellt worden sind (Vergl. Tab. Seite 423).

Die acetylige Säure oder Lampensäure $C_4H_3O_2 + HO$ entsteht, bei dem Reduktionsproceß des Silberoxyds durch Aldehyd als Silbersalz und bei der Oxydation der Aether- und Alkoholdämpfe in schwach glühenden Röhren, oder durch die Platinspirale der sogenannten Davy'schen Glühlampe. Bringt man nämlich auf dem Dochte einer Spiritus- oder Aetherlampe ein Netzwerk oder eine Spirale von dünnem Platindraht an und bläst, nachdem derselbe in's Glühen gekommen ist, die Flamme aus, so wird in Folge der fortwährend stattfindenden Oxydation der aufsteigenden Alkohol- und Aetherdämpfe und der hierbei auftretenden Wärmeentwickelung das Platin im Glühen erhalten, ohne daß dabei eine Wiederentzündung der Dämpfe erfolgt. Nebenprodukte dieses Vorganges sind Aldehyd, Essigsäure und Ameisensäure. — Die acetylige Säure ist ein farbloses Liquidum von stechendem Geruch und saurem Geschmack, wirkt sehr reducirend und zersetzt sich dabei in Essigsäure.

Die Essigsäure oder Acetylsäure $C_4H_3O_3 + HO$ entsteht aus der Oxydation alkoholischer Flüssigkeiten an der Luft, aber nur durch Vermittelung gewisser Körper, die gleichsam als die Träger, Ueberbringer des Sauerstoffs angesehen werden müssen, indem sie selbst durchaus nicht in die Verbindung mit eingehen. So wirkt namentlich das fein zertheilte Platin, Platinschwarz oder Platinmohr, so die Proteïnstoffe der weingeistigen Flüssigkeiten und die Hefe. Außerdem wird die Essigsäure fast bei allen trockenen Destillationen organischer Körper, bei der Einwirkung oxydirender Mittel, wie Salpetersäure, Chromsäure, concentrirter Schwefelsäure, Superoxyden u. a. m. auf organische Stoffe, z. B. die eiweißartigen Körper Leim, Fette 2c. neben Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure erhalten, ferner aus Cyanmethyl durch Kalihydrat, aus den Aethylverbindungen durch den Angriff der Haloïde, namentlich des Chlors; in der Natur sogar tritt die Essigsäure auf; so in manchen Pflanzensäften, wie in der Rinde von Viburnum Opulus und zuweilen in thierischen Flüssigkeiten.

Man stellt die Essigsäure aus den im Großen gewonnenen essigsauren Salzen durch Destillation mit Schwefelsäure dar, auch wohl durch wiederholte Destillation des gewöhnlichen Essigs über Holzkohlen, wobei man in frühern Zeiten einen Theil des Wassers durch Gefrierenlassen in der Kälte zu entfernen pflegte. Im wasserfreien Zustand ist die Säure jüngst von Gerhardt dargestellt worden; ihr Hydrat $C_4H_3O_3 + HO$ ist eine farblose, stark sauer schmeckende und stechend riechende Flüssigkeit, es zieht Blasen auf der Haut, erstarrt in der Kälte (Eisessig) und schmilzt dann erst wieder bei $+ 16^0$; ihr spec. Gew. ist $= 1{,}063$ und ihr Siedepunkt bei 120^0. Die Dämpfe der siedenden Essigsäure sind mit blauer Farbe brennbar. An der Luft raucht die Säure in Folge von Wasseranziehung, mit welchem sie auch in allen Verhältnissen mischbar ist. Die mit Wasser sehr verdünnte Säure wird im gewöhnlichen Leben Essig ge-

nannt, von dessen fabrikmäßiger Darstellung nachher die Rede sein soll. Bei diesen Mischungen tritt das merkwürdige Verhältniß auf, daß ihr spec. Gew. anfangs steigt, bis die Menge des aufgenommenen Wassers 3 Aeq. entspricht, dann wieder fällt, und da, wo die Quantität des zugesetzten Wassers 10 Aeq. gleich kommt, wieder dasselbe ist, wie bei der Säure mit 1 Aeq. Wasser. Man sieht ein, daß hier nicht, wie bei dem Alkohol, das spec. Gew. den Gehalt einer Flüssigkeit an Essigsäure angeben kann.

Mit Basen verbindet sich die Essigsäure zu meist in Wasser und Alkohol auflöslichen und gut krystallisirenden Salzen, in denen auf Zusatz von stärkeren Mineralsäuren die Anwesenheit der Essigsäure durch den Geruch und die bei der Annäherung von Ammoniak sich bildenden Nebel, ferner durch die entstehende rothe Färbung auf Zusatz von Eisenchloridlösung, sowie durch die Bildung des höchst widrig riechenden Kakodyls beim Erwärmen mit Kali und arseniger Säure erkannt werden kann. In den neutralen Salzen der Essigsäure steht der Sauerstoffgehalt der Säure zu dem der Säure wie 3 : 1. Zu den wichtigsten Salzen der Essigsäure gehören:

Das essigsaure Natron $NaO\overline{Ac} + 6\,HO$, welches in schiefen rhombischen Säulen krystallisirt, in Wasser leicht löslich ist, noch unter 100° C. sein Wasser abgibt und hauptsächlich zur Darstellung von reiner Essigsäure verwendet wird.

Essigsaure Thonerde $Al_2O_3\overline{Ac}_3$ ist eine saure nicht krystallisirbare Masse, die als Beize in der Kattundruckerei mit andern Salzen versetzt, vielfach benutzt wird.

Essigsaures Bleioxyd, neutrales (Bleizucker) $PbO\overline{Ac} + 3\,HO$ bildet farblose, vierseitige Säulen, schmeckt süß und hernach adstringirend, löst sich leicht in Wasser und Alkohol und wird erhalten durch Auflösen von weichem Blei oder Bleiglätte in Essig. Ist wichtig für die Färberei.

Halb- und Drittelessigsaures Bleioxyd $2\,PbO + \overline{Ac}$ und $3\,PbO + \overline{Ac}$, entstehen beim Digeriren des neutralen Salzes mit Bleioxyd. Die Auflösung des letzteren heißt auch Bleiessig, dient zur Bleiweißfabrikation und ist in Auflösung als sogenanntes Goulard'sches Wasser officinell.

Essigsaures Kupferoxyd $CuO\overline{Ac} + HO$ wird durch Auflösen von Grünspahn in $\overline{Ac}$ erhalten und krystallisirt in dunkelgrünen rhombischen Säulen. Dient in der Färberei und zum Bronziren des Kupfers. Der Grünspahn ist ein Gemenge von halbessigsaurem, drittelessigsaurem und zweidrittelessigsaurem Kupferoxyd $2\,CuO, \overline{Ac} + 3\,CuO, \overline{Ac} + 3\,CuO, 2\,\overline{Ac}$ und wird namentlich zur Bereitung von grünen Farben durch Einwirkung von Essigsäure oder gährenden Weintrestern auf Kupferplatten zu Montpellier gewonnen.

Das Aceton $C_6H_6O_2$ (Oenylalkohol, Essiggeist) entsteht bei der trockenen Destillation der essigsauren Salze und ist, wenn es über Aetzkalk und Chlorcalcium rectificirt wurde, ein farbloses ätherartiges, brennbares Liquidum von 0,792 spec. Gew. und 55,6° Siedepunkt. Als eine Alkoholart betrachtet, ist das Aceton mit dem Namen Mesitalkohol und Oenylalkohol belegt

worden; für diese Betrachtungsweise spricht die mögliche Herstellung von Verbindungen, welche man als den Oenyläther, das Oenylchlorür und die Oenyläthersäure ansehen könnte, nicht aber der Umstand, daß bei ihrer Zersetzung nicht wieder Aceton entsteht, wie sich das Aethyloxyd aus den Aethylverbindungen bildet, daß ferner jene Säure nicht 1 Aeq., sondern 2 Aeq. Basis sättigt und bisher noch kein neutraler sogenannter zusammengesetzter Aether dargestellt werden konnte. Durch die wasserentziehende Wirkung der concentrirten Schwefelsäure wird aus dem Aceton Oenol (Mesitylen) $C_{18}H_{12}$, das mit Schwefelsäure zu einer gepaarten Verbindung zusammentreten kann.

Metaceton ist ein neben Aceton sich bildendes Destillationsprodukt eines Gemenges von Zucker oder Amylon mit Aetzkalk, das einen angenehmen Geruch besitzt, in Wasser unlöslich ist und durch oxydirende Mittel Metacetonsäure oder Propionsäure liefert. Das Metaceton ist nach den neuesten Untersuchungen ein Gemenge von Verbindungen, die in der allgemeinen Formel $C_nH_{n-3}O_3$ übereinzustimmen scheinen.

Acetyl C_4H_3. Dieses in den Acetylverbindungen angenommene Radikal hat als solches noch nicht dargestellt werden können. Mit vieler Wahrscheinlichkeit ist anzunehmen, daß es ein gepaartes Radikal ist, welches Methyl als Paarling von 2 Aeq. Kohlenstoff (dem hypothetischen Radikal der Oxalsäure, Oxatyl = C_2) enthält, nach der Formel $(C_2H_3)\,C_2$, worin also C_2 für die Elemente des Sauerstoffs, Schwefels u. s. w. der angreifbare Bestandtheil ist, während C_2H_3, wenn auch der H darin Aequivalent für Aequivalent durch Cl substituirt werden kann, zur Veränderung des allgemeinen Charakters der Verbindung wesentlich nichts beiträgt. Dieser Umstand, sowie namentlich die erreichte Abscheidung des Methyls aus der Essigsäure, die beobachtete Bildung dieser aus dem Cyanmethyl und Rückwandlung des letztern wiederum in Essigsäure; ferner die aufgefundene Analogie zwischen dieser Säure und der Methylunterschwefelsäure mit dem gepaarten Radikal $(C_2H_3)^\frown S_2$ einerseits, und der Kakodylsäure mit dem gepaarten Radikal $(C_2H_3)_2^\frown As$ andererseits — dieses sind die Gründe für die eben ausgesprochene Annahme.

Die Essigfabrikation. Unter Essig hat man eine verdünnte Auflösung der Essigsäure in Wasser zu verstehen, welche fabrikmäßig auf zwei einander sehr unähnlichen Wegen gewonnen wird, nämlich 1) aus den alkoholischen Flüssigkeiten und 2) bei der trockenen Destillation des Holzes.

Die Darstellung des Essigs aus Alkohol beruht, wie schon oben angegeben worden ist, auf einer Oxydation des letztern, und zwar auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs, der, da er nicht unmittelbar diese Veränderung zu bewirken im Stande ist, durch Hülfe poröser, den Sauerstoff gleichsam in sich verdichtender Körper in einen oxydationsfähigen Zustand gebracht wird. Der Prozeß, welcher hierbei vorgeht, ist folgender: durch Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff wird 1 Aeq. Alkohol in 2 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Aldehyd (S. 435)

zerlegt; der Aldehyd nimmt aber weitere 2 Aeq. Sauerstoff auf und bildet damit 1 Aeq. Essigsäurehydrat $C_4H_4O_2 + O_2 = C_4H_4O_4 = C_4H_3O_3 + HO$. Diesen Proceß der Essigbildung hat man den Gährungsvorgängen beigezählt, indem die Veränderung des Alkohols bei Gegenwart bestimmter dritter Körper in ähnlicher Weise, wie bei der Gährung vor sich geht; es findet aber hier ein reiner Oxydationsprozeß statt, was bei der geistigen Gährung nicht der Fall ist.

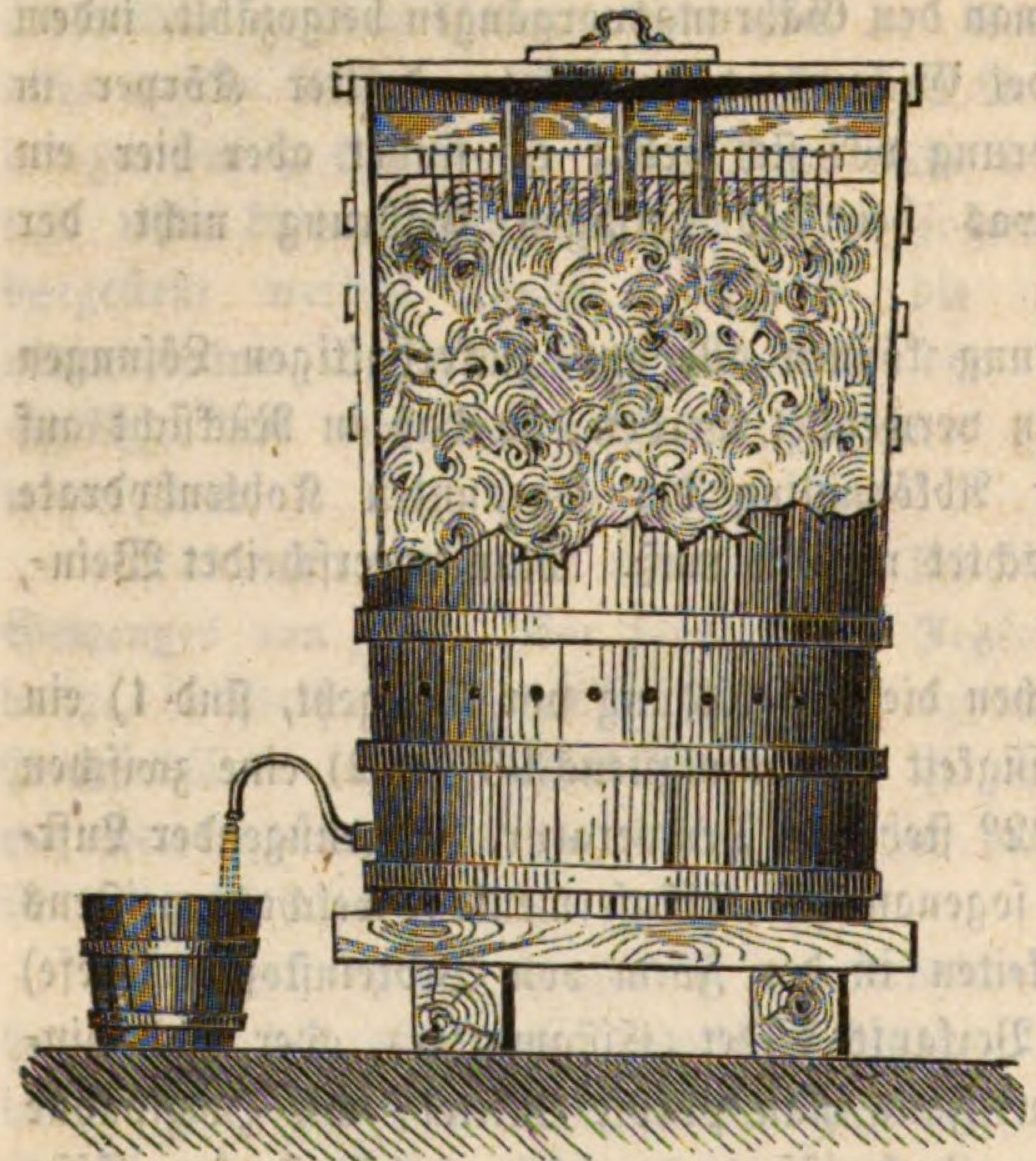
Als Material zur Essigbereitung können alle aus zuckerhaltigen Lösungen bereiteten alkoholischen Flüssigkeiten verwendet werden, so daß in Rücksicht auf diese der Essig als ein entfernter Abkömmling der sogeannten Kohlenhydrate (Stärkemehl, Zucker u. s. w.) betrachtet werden muß. Man unterscheidet Wein-, Bier-, Obst-, Holzessig u. s. f.

Die Bedingungen, unter welchen die Essigbildung vor sich geht, sind 1) ein Wassergehalt der alkoholischen Flüssigkeit von wenigstens 90%, 2) eine zwischen 10 und 35°, durchschnittlich bei 22° stehende Temperatur, 3) genügender Luftzutritt und 4) Anwesenheit des sogenannten Essigferments, welches meistens schon in den weingeistigen Flüssigkeiten in der Form von Proteïnstoffen (Hefe) präexistirt, oder sich während des Verlaufs bildet (Essigmutter), oder auch hinzugeführt werden muß, in welchem Falle man poröse Mittel, wie Holzspähne und dergl., oder gährungsfähige Zuckerlösungen, oder selbst starken Essig anwendet.

Wie leicht die Alkohol enthaltenden Getränke in schlecht verschlossenen Gefäßen, also bei Luftzutritt, und in warmen Räumen aufbewahrt, sauer werden, ist eine allgemein bekannte Thatsache, und auf dieser Erfahrung beruhte lange Zeit die Bereitung alles zum Consum nöthigen Essigs. Dieses Verfahren, das nur noch in den seltnern Fällen zur Ausführung kommt, ist durch eine der Theorie des Prozesses sehr angemessene, vereinfachte und beschleunigte Herstellungsweise verdrängt worden, die hier in kurzen Zügen angedeutet werden soll.

Die Schnellessigfabrikation gründet sich auf den Umstand, der zu oxydirenden Flüssigkeit in möglichster Kürze der Zeit die möglichst große Quantität von Sauerstoff darzubieten, was sich aber nur auf dem Wege erreichen läßt, daß dem angreifenden Sauerstoff zugleich auch eine entsprechende Oberfläche der Flüssigkeit dargeboten wird. Man wendet zu dem Ende, wie unten stehende Fig. 71 zeigt, große Fässer an, welche in einiger Höhe von ihrem Boden einen zweiten sogenannten verlorenen, d. h. durchlöcherten Boden haben, über welchem in Wasser gut ausgekochte und mit warmem Essig ausgezogene Hobelspähne von Buchenholz liegen und jene Vergrößerung der Oberfläche vermitteln. Sie empfangen das Material tropfenweise von den in diesem Raum durch die Löcher eines überliegenden Bodens herabhängenden Bindfadenstückchen, welche mit ihrem nach oben (außen) befindlichen Knoten einen so hinreichenden Verschluß gegen die aufgegebene Flüssigkeit bilden, daß eben nur ein langsames Durchsickern möglich ist. Eine oder mehrere innerhalb des Abstands der beiden verlorenen Boden angebrachte Reihen von Löchern führen die

Fig. 71.



Luft aufwärts, die, wenn sie einen Theil des Sauerstoffs abgegeben hat, durch mehrere im obern Boden befindliche Röhren abziehen kann.

Essigbildner. Das Ingangsetzen der Essigbildner in den Essigstuben ist mit mancherlei Umständen verknüpft und erfordert eine sehr aufmerksame Leitung; einmal im Gange aber, tritt eine Störung in den Essigbildnern seltener ein, und es lassen sich dann aus einem Bildner große Quantitäten von Essig erzeugen, der, wenn nöthig, drei, viermal denselben Weg zu durchlaufen hat, damit aller Alkohol vollständig umgewandelt wird. Die Temperatur der Essigstube muß sehr sorgfältig auf der durch die Erfahrung als die beste erkannte (22 — 25° C.) gehalten, und die Anlage derselben überhaupt so sein, daß dieser Hauptbedingung und einer genügenden Ventilation der Luft allgemein entsprochen ist. Der am Boden des Essigbildners sich ansammelnde Essig fließt, sobald er die Höhe des verlorenen Bodens erreicht hat, durch ein S förmiges Rohr ab.

In England hat man Essigbildner von außerordentlich großen Dimensionen angelegt, in welchen die Luftströmung den entgegengesetzten Weg als bei den deutschen Einrichtungen zu nehmen hat; jenes bewirkt die anhaltendere Gleichmäßigkeit in der Temperatur, dieses die gewaltsame Zurückführung der den Oxydationsprozeß zu entgehen strebenden Alkohol- und Aldehyddämpfen, deren Verlust bei uns oft bis zu einem sehr namhaften heranwächst.

Aus dem so bereiteten Essig kann man die concentrirte Essigsäure entweder durch Destillation oder auf die Weise darstellen, daß man denselben mit kohlensaurem Natron neutralisirt und aus dem sich bildenden essigsauren Salz die Säure durch Destillation mit Schwefelsäure abscheidet.

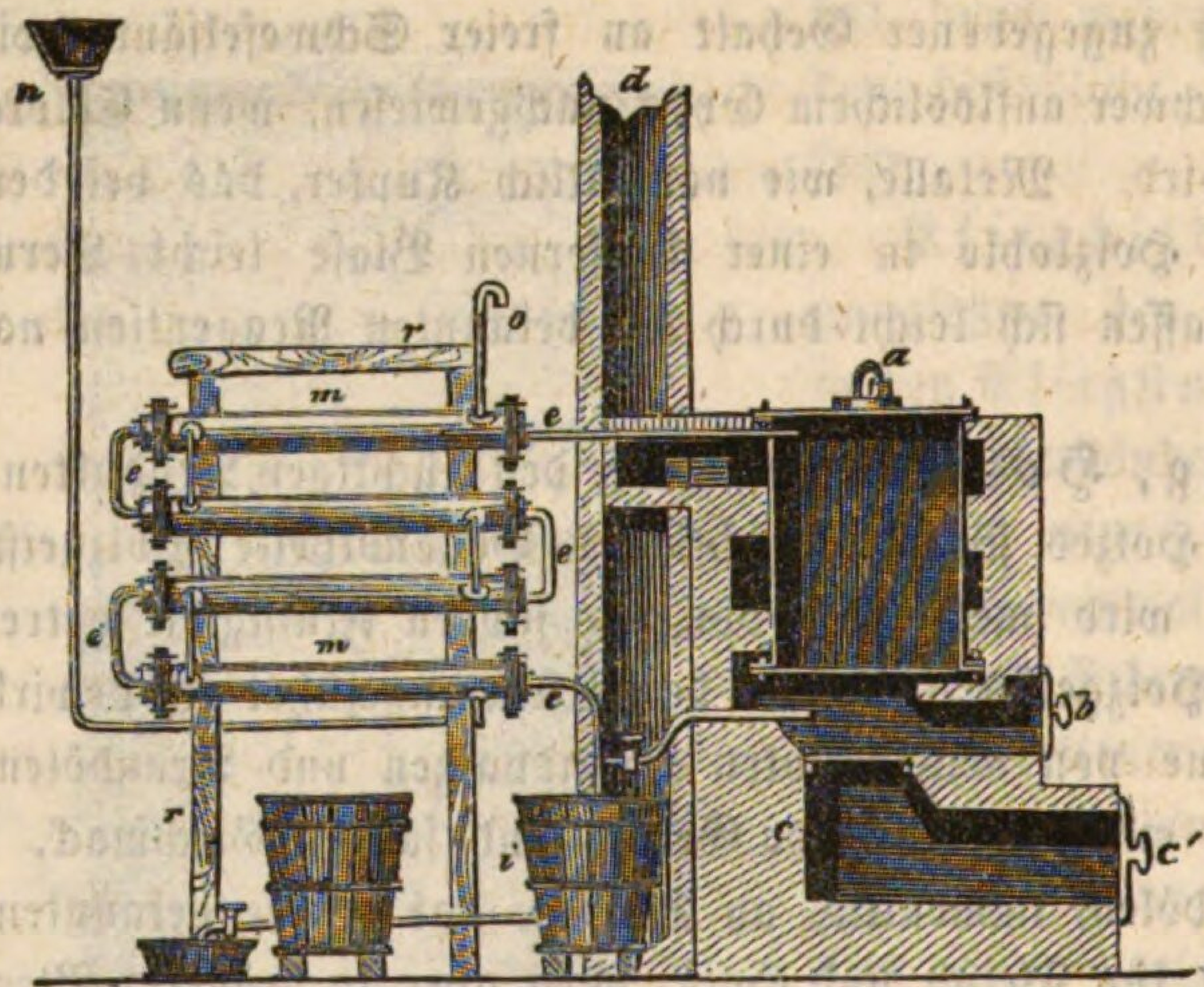
Die Stärke des Essigs wechselt zwischen 2 bis 10%; stärkerer hält sich besser als schwächerer, indem durch einen größeren Säuregehalt das Kahnigwerden, d. h. die Bildung der sogenannten Essigmutter (einer Schimmelpflanze) verhütet wird. Obwohl diese Umstände allerdings nur die Folgen eines weiteren Zersetzungsprozesses zu sein scheinen, so sind sie doch so bestimmte Begleiter, daß man sagen darf, ihr Fernhalten trifft mit der guten Conservirung des Essigs überein.

Je nach der Art des angewendeten Materials ist der Essig der Stärke,

dem Geschmacke, der Farbe, dem Gehalte an einzelnen Nebenbestandtheilen nach, wie Weinsäure, Milchsäure 2c. verschieden. Ein in betrügerischer Absicht zuweilen dem Essig zugegebener Gehalt an freier Schwefelsäure wird durch die Erzeugung von schwer auflöslichem Gyps nachgewiesen, wenn Chlorcalciumlösung damit digerirt wird. Metalle, wie namentlich Kupfer, das bei der Destillation des Essigs über Holzkohle in einer kupfernen Blase leicht Verunreinigungen bewirken kann, lassen sich leicht durch die bekannten Reagentien nachweisen.

Holzessig, Holzsäure. Unter den flüchtigen Produkten der trockenen Destillation des Holzes sind die wichtigsten Bestandtheile Holzgeist, Essig und Theer. Letzterer wird mechanisch von der sauren Flüssigkeit getrennt und die Abscheidung des Holzgeists, so wie es bei diesem angeführt ist, bewirkt. Der rohe Holzgeist hat eine von beigemischten Brandharzen und Brandölen herrührende braune Färbung, einen theerartigen Geruch und sauren Geschmack. Durch seinen Gehalt an Brandölen, namentlich an Kreosot, hat er die bekannten conservirenden Eigenschaften für Fleisch und Holz, wird aber in größerer Menge zur Darstellung von essigsauren Salzen, namentlich zur Fabrikation der in der Färberei als Beizen benutzten Salze des Bleis, Eisens und der Thonerde verwendet. Das einfachste Mittel zur Reinigung des Holzessigs besteht in der Destillation, wodurch nicht nur der rohe Holzgeist und andere Stoffe, die zuerst übergehen, entfernt, sondern auch sehr leicht bei einiger Vorsicht ein farbloser Essig erhalten werden kann, wenn man die letzte gelbgefärbte Portion nicht in die nämliche Vorlage überdestilliren läßt. Dennoch ist das so erhaltene Produkt nicht rein. Es muß jetzt mit Kalkhydrat neutralisirt werden, worauf sich die Brenzprodukte in ihrer schwer auflöslichen Verbindung mit dem Kalk von dem leicht auflöslichen Kalksalz durch Filtration trennen lassen. Nun dampft man den essigsauren Kalk ein, zersetzt mit schwefelsaurem Natron, gibt zuletzt noch etwas kohlensaures Natron zu, damit die Zersetzung vollständiger wird, entfernt den gebildeten Gyps, dampft das essigsaure Natron zur Krystallisation ein und beseitigt, da dieses Salz eine ziemlich hohe Temperatur ertragen kann, ohne zersetzt zu werden, durch Erhitzen die noch anwesenden Brenzstoffe, worauf man wieder in Wasser auflöst, von der gebildeten Kohle abzieht, die Lösung krystallisiren läßt und aus dem nun reinen essigsauren Natron, wenn dieses nicht selbst Handelsgut sein soll, die Essigsäure durch Destillation mit Schwefelsäure abscheidet. — Die untenstehende Fig. 72 stellt einen Verkohlungsofen zur Erzeugung von Holzessigsäure dar. Der durch die Oeffnung a dicht mit Holzscheiten ausgelegte eiserne Kasten, um welchen herum gemauerte Feuerzüge laufen, befindet sich über dem Feuerraum, dessen Thür bei b angebracht ist; die Thür c' gehört dem Aschenfall cc' an; der am höchsten gelegene Zug steht mit dem Schornstein d in Verbindung. Aus dem obern Theil des eisernen Kastens tritt für die entwickelten Dämpfe ein hin und her abwärts gebogenes Rohr e aus, das von untereinander in Verbindung stehenden Mantelstücken m umgeben ist, in denen sich zum Zweck der Condensirung das von n kommende

Fig. 72.



Kühlwasser von unten nach oben bewegt und bei o heiß abfließt. Die in entgegengesetzter Richtung fortgeführten Dämpfe werden zum Theil flüssig und erreichen in dieser Form ein verschlossenes Gefäß i, während die nicht verdichteten Dämpfe durch ein mit Hahn versehenes Rohr in den Feuerraum abgeleitet werden. Zur Stütze des ganzen Röhrensystems dient das Holzgerüst rr. Da die Kohlen vor dem hinlänglichen Erkalten aus dem eisernen Kasten nicht gezogen werden können, so hat man den dadurch herbeigeführten Verlust an Zeit und Heizmaterial jetzt häufig dadurch beseitigt, daß man die eiserne Retorte, nach beendigter Operation, verschlossen aus dem Ofen heraushebt und sogleich wieder durch eine frisch gefüllte ersetzt. Die brennbaren Gase, welche sich bei der Destillation in reichlicher Menge entwickeln, leitet man von i aus durch ein mittelst eines Hahns verschließbares Rohr unter die Feuerung.

Produkte der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol und dessen Abkömmlinge.

Wasserfreier kalter Alkohol verliert durch die Einwirkung von trockenem Chlorgas (ebenso durch Brom) 2 Aeq. Wasserstoff und wird dadurch zu Aldehyd $C_4H_5O, HO + 2\ Cl = C_4H_4O_4 + 2\ HCl$; nach lange Zeit hindurch fortgesetztem Einleiten wird aber neben Salzsäure eine farblose, ölige, scharfriechende und die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_4HCl_3O_2$ Chloral genannt erhalten, $C_4H_5O, HO + 8\ Cl = C_4HCl_3O_2 + 5\ HCl$, das mit Wasser ein krystallisirtes Hydrat, Chloralhydrat $C_4HCl_3O_2 + 2\ HO$ bildet. Chloral entsteht auch beim Erwärmen von Stärkemehl oder Zucker mit Mangansuperoxyd und Salzsäure. Durch Silberlösung wird das

Chlor nicht darin angezeigt. — Zwischen der Bildung des Aldehyds und des Chlorals liegt eine Reihe von Verbindungen, in denen das Chlor den Wasserstoff des Aldehyds in verschiedenen Verhältnissen substituirt hat. Ist der Alkohol erwärmt, so bewirkt jede Chlorblase eine Entzündung und Kohle scheidet sich ab. — Bei Anwendung von wasserhaltigem Alkohol werden durch Chlor unter manchen andern Produkten Aldehyd, Essigäther und endlich Chloral erzeugt. In keinem Falle ist bis jetzt ein Substitutionsprodukt des Alkohols erhalten worden; das des Aldehyds ist das Chloral, ein Trichloraldehyd, in welchem aber nicht mehr der Typus des Aethylradikals, sondern der des Acetyls enthalten ist, so daß es angesehen werden kann als Trichloracetyloxydhydrat = $HO\ (C_2Cl_3)^\frown C_2O$.

Aus der Einwirkung des Chlors auf das Seite 430 erwähnte Aethylchlorür C_4H_5Cl entstehen unter Bildung von Salzsäure nach einander folgende Substitutionsprodukte:

$$C_4\,H_5\,Cl \qquad C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.Cl \qquad C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right.Cl \qquad C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right.Cl$$

$$C_4\left\{\begin{matrix}H\\Cl_4\end{matrix}\right.Cl \qquad C_4\,Cl_5\,Cl$$

Da man aber annehmen muß, daß das Chlor denselben zersetzenden Einfluß auf den Aether ausübt, wie der Sauerstoff, welcher ihn in eine Acetylverbindung überführt, so wird auch der Typus des Acetylradikals in diesen Produkten anzunehmen sein müssen, in der Weise, daß in demselben Substitutionen des Wasserstoffs durch Chlor vor sich gehen, ohne eine Auflösung dieses Atomencomplexes zur Folge zu haben und sich drei neue sekundäre Radikale bilden, welche an der Stelle von ein, zwei oder drei Aeq. Wasserstoff eben so viele Chloräquivalente enthalten und mit ähnlichen Eigenschaften, wie das Acetyl selbst begabt sind. (Kolbe.) So erhält man

Acetyl . . . $(C_2\,H_3)^\frown C_2$ Bichloracetyl $\left(C_2\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.\right)^\frown C_2$

Monochloracetyl $\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)^\frown C_2$ Trichloracetyl $(C_2\,Cl_3)^\frown C_2$

und obige Formeln würden werden zu

$(C_4\,H_5)\,Cl$ . . . Aethylchlorür

$(C_2\,H_3)^\frown C_2\,,Cl\,.\,HCl$ Acetylchlorür-Chlorwasserstoff

$(C_2\,H_3)^\frown C_2\,,Cl_3$ . . Acetylchlorid

$\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)^\frown C_2\,,Cl_3$ Chloracetylchlorid

$\left(C_2\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.\right)^\frown C_2Cl_3$ Bichloracetylchlorid

$(C_2\,Cl_3)^\frown C_2\,,Cl_3 = 2\,(C_2Cl_3)$ Trichloracetylchlorid (Kohlensesquichlorid).

Alkoholische Lösungen von Kohlensesquichlorid und Schwefelkalium zusammengebracht, erzeugen $(C_2Cl_3)^\frown C_2Cl$ Trichloracetylchlorür (Kohlenchlorid C_4Cl_4).

Die fortgesetzte Wirkung des Chlors auf das vom Alkohol abgeleitete Elayl (Vinylwasserstoff) liefert mit den vorstehenden isomere Verbindungen, welche schon Seite 433 erwähnt worden sind. Ihre Verschiedenheit von diesen scheint in der Einschließung eines besonderen Radikals Vinyl C_4H_3, welches nicht mit dem Acetyl $(C_2H_3)^\frown C_2$ verwechselt werden darf, zu liegen.

Aus der Einwirkung des Chlors auf das Aethyloxyd resultiren bei Vermeidung von Erhitzung

C_4H_4ClO Halbchloräther $= C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right. O$ oder $= (C_2H_3)^\frown C_2 O \,.\, HCl$ Acetyloxyd-Chlorwasserstoff; $C_4H_2Cl_2O$ Bichloräthyloxyd $= (C_2H_3)^\frown C_2 \left\{ \begin{matrix} O \\ Cl_2 \end{matrix} \right.$ Acetyloxybichlorid.

C_4Cl_5O Perchloräther $= (C_2Cl_3)^\frown C_2 \left\{ \begin{matrix} O \\ Cl_2 \end{matrix} \right.$ Trichloracetyloxybichlorid zerfällt in hoher Temperatur in $C_4Cl_4O_2$ Chloraldehyd $= (C_2Cl_3)^\frown C_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Cl \end{matrix} \right.$ Trichloracetyl-Bioxychlorid und wird nach Entziehung von Cl_2 vermittelst Schwefelkalium zu Trichloracetyloxyd $= (C_2Cl_3)^\frown C_2O$ und in Kohlensesquichlorid $C_4Cl_6 = 2\,(C_2Cl_3) = (C_2Cl_3)\,C_2\,,\,Cl_3$. Eine weingeistige Lösung von Schwefelkalium stellt aus dem Perchloräther neben Chlorkalium $C_4Cl_3O = (C_2Cl_3)^\frown C_2O$ Trichloracetyloxyd dar. Schwefeläthyl wird von Chlor in Bichloracetylsulfobichlorid $\left(C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl_2 \end{matrix} \right.\right)^\frown C_2 \left\{ \begin{matrix} S \\ Cl_2 \end{matrix} \right.$ verwandelt.

Essigsäurehydrat liefert durch Einleitung von Chlor im zerstreuten Sonnenlicht die Monochloracetylsäure HO $\left(C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} \right.\right)^\frown C_2\,,\,O_3$ mit dem sekundären Radikal Monochloracetyl (oben), während im direkten intensiven Sonnenlicht die Trichloracetylsäure (Chloressigsäure) HO $(C_2Cl_3)^\frown C_2\,,O_3$ entsteht, welche mittelst Kaliumamalgam, sowie aus ihrem Kalisalze unter dem Einfluß des elektrischen Stroms wieder in Acetylsäure übergehen kann.

Methylalkohol $C_2H_3O\,,\,HO$.

Methyloxydhydrat (Holzalkohol, Holzgeist) ist einer der flüchtigern Bestandtheile, welche in dem durch die trockene Destillation des Holzes gewonnenen Holzessig enthalten sind und bei der wiederholten Destillation desselben zuerst übergehen. Dieses Produkt, der rohe Holzgeist, ist ein Gemenge von Methylalkohol mit Essigsäure, essigsaurem Methyloxyd, Aceton, essigsaurem Ammoniak u. s. w., das, über Kalkhydrat wiederholt rectificirt, zuletzt ziemlich reinen Holzgeist liefert, der mittelst Filtration durch Birkenkohle, sodann auf Zusatz von concentrirter Alaunlösung und abermaliger Rectification ganz rein erhalten wird. — Der Methylalkohol entsteht auch bei der Einwir-

kung von Kalihydrat auf die Holzfaser in einer Temperatur, die über 300° liegt. Wasserklares, leichtflüssiges Liquidum von ätherartigem Geruch und brennendem Geschmack, mit Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen mischbar, siedet bei 66° und hat ein spec. Gew. von 0,798. Der Holzgeist ist brennbar mit blaßblauer Flamme und löst, wie der Weinalkohol, kaustische Alkalien, Oele Harze, Salze, Phosphor u. s. w. auf. Mit Aetzbaryt und Chlorcalcium gibt er krystallisirende Verbindungen, die vom Wasser leicht wieder zerlegt werden.

Das Methyloxydhydrat ist wie der Aethylalkohol das Oxydhydrat eines Kohlenwasserstoffs Methyl, welches als sein Radikal betrachtet wird; es befolgt fast genau dieselben Zersetzungserscheinungen, wie der gewöhnliche Alkohol, so daß wir ihn, wie seine Derivate, hier kürzer besprechen können.

Der Sauerstoff der Luft verändert den reinen Holzgeist nicht, wohl aber, wenn sein mit Luft gemengter Dampf mit fein zertheiltem Platin in Berührung kommt, wobei die Oxydation, deren Produkt Ameisensäure ist, Entzündung bewirken kann. Sauerstoff im status nascens erzeugt Methylal $C_6H_8O_4$ (ameisensaures Methyloxyd), Aldehyd (?) und Ameisensäure. Die Destillation eines Gemisches von trockenem Kali und Kalihydrat liefert unter der Entwickelung von Wasserstoffgas Ameisensäure. Salpetersäure verwandelt im concentrirten Zustand den Holzgeist in Ameisensäure.

Schwefelsäure bildet mit Holzgeist die gepaarte Methyloxydschwefelsäure $HO . SO_3 + C_2H_3O . SO_3$, welche mit Baryt eine krystallisirende Verbindung gibt, aus welcher mittelst Schwefelsäure die Säure isolirt werden kann, die dann im luftleeren Raume in weißen nadelförmigen Krystallen anschießt. Erhitzt zerlegt sie sich in Schwefelsäure und Methyloxyd oder in Schwefelsäure und schwefelsaures Methyloxyd. Werden 4 Thle. concentrirter Schwefelsäure mit 1 Thl. Holzgeist destillirt, so verläßt den letzteren 1 Aeq. Wasser und es tritt ein gasförmiger Körper Methyloxydgas C_2H_3O auf zugleich neben schwefliger Säure und Kohlensäure, von welchen es durch Waschen mit Wasser und Zusammenstellen mit festem Aetzkali befreit werden kann.

Der Methylalkohol absorbirt Chlor im zerstreuten Licht sehr rasch und bildet damit, neben Salzsäure, Kohlensäure und Methylchlorür, mehrere Substitutionsprodukte, deren Natur aber noch wenig gekannt ist.

Das Methyloxyd ist ein farbloses, aromatisch riechendes, brennbares Gas von 1,617 spec. Gew., etwas auflöslich in Wasser, leichter in Methyl- und Aethylalkohol, wie auch in Schwefelsäure. In der Natur kommt es gebunden an Salicylsäure in dem Oel der Gaultheria procumbens vor. Grade so wie das Aethyloxyd ist das Methyloxyd aus seinen Verbindungen mit Säuren, den sogen. zusammengesetzten Aetherarten, in welchen es den elektropositiven Bestandtheil ausmacht, in freier Form nicht abscheidbar, sondern geht bei seiner Abscheidung durch Basen unter Wasseraufnahme wieder in Methylalkohol über; auch verbindet sich der freie oben beschriebene Methyläther nicht direkt mit

den Hydraten der Säuren. Berzelius schreibt dieses Verhalten der Existenz zweier isomeren Modificationen zu. Das Methyloxyd hat mit dem Aethylalkohol gleiche procentische Zusammensetzung (metamer), da $2 (C_2H_3O) = C_4H_5O, HO$, und auch in Dampfform dasselbe spec. Gew.

Die Verbindungen des Methyloxyds mit Sauerstoffsäuren und den Salzbildern sind denen des Aethyloxyds vollkommen entsprechend, nur bildet es häufiger neutrale Salze als dieses.

Chlorgas wirkt außerordentlich energisch (oft Entzündung und Explosion bewirkend) auf den Methyläther ein. Durch Einwirkung der Gase beider auf einander bilden sich durch allmälige Substitution $C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} \right. O$, $C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl_2 \end{matrix} \right. O$ und $C_2 Cl_3 O$.

Methyljodür $C_2 H_3 J$ wird durch Destillation eines Gemisches von Phosphorstückchen mit einer Lösung von Jod in Holzgeist, Waschen des Destillats mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium erhalten. Es ist ein farbloses, brennbares Liquidum von stechend ätherartigem Geruch, das mit metallischem Zink in einer zugeschmolzenen Glasröhre bis auf 150° erhitzt Jodzink, Zinkmethyl und Methylgas, also das Radikal des Holzgeists liefert. (Frankland.)

Das Methyl C_2H_3, welches zuvor schon von Kolbe durch die Elektrolyse des essigsauren Kalis erzeugt wurde, ist ein farb- und geruchloses, mit bläulicher Flamme verbrennbares Gas, das direkt nur mit Chlor zu Methylchlorür $C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} \right.$ vereinigt werden kann. Es scheint ganz die Rolle des Wasserstoffs spielen zu können, da es denselben Aequivalent für Aequivalent zu ersetzen im Stande ist, z. B. im Ammoniak (siehe bei den Basen) im Phosphorwasserstoff, (Bimethylphosphor und Trimethylphosphor $(C_2H_3)_2P$ und $(C_2H_3)_3P$,) im Antimonwasserstoff (Stibmethyl $(C_2H_3)_3Sb$).

Ein höchst interessanter Körper, welcher seine Stelle bei den Methylverbindungen erhalten muß, ist das Kakodyl Bunsen's, (C_4H_6As, welches als Arsenmethyl $(C_2H_3)_2As$ betrachtet werden darf und sich bei der Destillation eines innigen Gemisches von arseniger Säure und trockenem essigsaurem Kali im oxydirten Zustande (Kakodyloxyd $(C_2H_3)_2AsO$) erzeugt. Durch Digestion dieses Oxyds mit Chlorwasserstoffsäure wird das Kakodylchlorür $(C_2H_3)_2 AsCl$ gebildet, welches durch seine Zerlegung mit metallischem Zink das Kakodyl selbst liefert, welches, wie das Cyan und die erst in neuester Zeit entdeckten, Metalle einschließenden Aethyl- und Methylverbindungen, als ein wirkliches organisches Radikal anzusehen ist, das sich direkt mit andern Körpern vereinigt, ein Umstand, den die Radikaltheorie immer als das Hauptcriterium für ein ächtes zusammengesetztes Radikal zu betrachten hat. Außer den erwähnten Verbindungen sind noch dargestellt die Kakodylsäure, Kakodyl-sulfuret und -sulfid und die Verbindungen mit den Salzbildern, Selen und Tellur. Das Kakodyl ist ein wasserhelles, ätherartiges, an der Luft von selbst entzündliches, in Alko-

hol und Aether auflösliches Liquidum, von höchst giftigen Eigenschaften und sehr ekelhaftem Geruch, wodurch es seinen Namen erhalten hat. Aehnliche Eigenschaften hat das Kakodyloxyd; die Kakodylsäure ist nicht giftig und nicht flüchtig.

Die Ameisensäure (Formylsäure) $C_2HO_3 + HO$ ist oben mehrfach als Oxydationsprodukt des Holzgeists aufgeführt worden, sie ist die diesem Alkohol zugehörige Säure und im wasserfreien Zustand als die Sauerstoffverbindung des gepaarten Radikals Formyl C_2H zu betrachten. Sie schließt sich, wie die übrigen Säuren der Alkohole, der allgemeinen Formel $(C_2H_2)n + O_4$ an und eröffnet die Reihe der sogen. fetten Säuren (Seite 407). Sie hat ihren Namen von ihrem Vorkommen in den Ameisen (formica rufa) erhalten und entsteht fast bei allen mittelst Schwefelsäure und Braunstein bewirkten Oxydationen vegetabilischer Körper, ferner bei der Zersetzung von Cyanverbindungen und des Chlorals, bei der Destillation der krystallisirten Oxalsäure u. s. w.

Man stellt die Säure am besten dar durch Destillation eines Gemenges von Stärke oder Zucker, Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure, Neutralisation des Destillats mit einem kohlensauren Salz und Zerlegung der entstandenen ameisensauren Verbindung mittelst Schwefelsäure. — Farblose, durchdringend sauer und stechend riechende, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit von 1,235 spec. Gew., siedet bei 100°, ihr Dampf ist brennbar; die concentrirteste Säure wirkt auf die Haut entzündlich, indem sie Blasen zieht. Die Säure zerfällt mit concentrirter Schwefelsäure in Wasser und Kohlenoxydgas, und durch ihre metallreducirende Kraft in Wasser und Kohlensäure. — Chlor bewirkt in dem Ameisenhydrat keine Substitution des den Paarling des Radikals ausmachenden Wasserstoffs, sondern zersetzt dasselbe unter Bildung von Salzsäure und Kohlensäure.

Das ameisensaure Aethyloxyd $C_4H_5O + C_2HO_3$ (welches metamer mit dem essigsauren Methyloxyd $C_2H_3O + C_4H_3O_3$ ist), erhalten durch Destillation eines Gemenges von wasserfreiem ameisensaurem Natron, Alkohol und Schwefelsäure, wird durch Chlor zunächst in Chlorameisenäther $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right.\right)O\,.\,H^\frown C_2\,O_3$ später in Perchlorameisenäther $C_6Cl_6O_4$ übergeführt, welcher letztere in erhöhter Temperatur in das schon oben erwähnte Trichloracetylbioxychlorid (Chloraldehyd) und in Chlorkohlenoxyd $2\,C\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right.$ zerlegt wird. Das Endprodukt der Chloreinwirkung auf das essigsaure Methyloxyd ist ebenfalls C_6Cl_6O und gibt dieselben Zersetzungsprodukte; dennoch ist es sehr fraglich, ob diese zusammengesetzten Aether und ihre Chlorsubstitute als gleich constituirt betrachtet werden dürfen.

Formylchlorid $H^\frown C_2Cl_3$ (Chloroform) entsteht bei der Destillation des Chlorals mit Alkalien oder des Alkohols mit einem großen Ueberschuß einer gesättigten wässrigen Lösung von unterchlorigsaurem Kalk (Chlorkalk) und Rec-

tification über Aetzkalk. — Farbloses ätherartiges, süßlich riechendes und schmeckendes Liquidum, das bei 61° siedet und ein spec. Gew. von 1,48 hat. Sein Dampf brennt und bringt, eingeathmet, Empfindungslosigkeit hervor.

Butylalkohol C_8H_9O, HO (Valylalkohol) ist nach Wurtz in der Flüssigkeit enthalten, welche bei der Destillation des Kartoffelfuselöls bis zu einer Temperatur von 130° übergegangen ist. Er kann von dem beigemischten Aethyl- und Amylalkohol durch fraktionirte Destillation getrennt werden und ist dann eine farblose, stark lichtbrechende, auf Wasser schwimmende, dem Amylalkohol etwas ähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 112° siedet, mit schmelzendem Kali Buttersäure gibt, und mit Schwefelsäure versetzt nach der Neutralisation mit kohlensaurem Kali Valyl-Aetherschwefelsäure liefert.

Amylalkohol $C_{10}H_{11}O$. HO (Amyloxydhydrat, Kartoffelfuselöl). Bei der Fabrikation des Branntweins aus Kartoffeln, Weintrestern, Weinhefe und ausgepreßten Runkelrüben bildet sich neben Alkohol und sehr geringen Mengen von Valeriansäure ein flüchtiges milchig aussehendes Oel, das sogenannte Fuselöl, das durch wiederholtes Schütteln mit Wasser, dem man das erste Mal etwas Kalilauge zusetzt, von seinen Beimischungen befreit und darauf einer fractionirten Destillation unterworfen wird, wobei das bei 132° Uebergehende als rein betrachtet werden kann. — Farbloses, dünnflüssiges Liquidum von widrigem, zum Husten reizendem Geruch, brennendem Geschmack und 0,818 spec. Gew., siedet bei 133°, ist verbrennlich mit blauer Flamme, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether aber auflöslich. — Wie die beiden vorherbeschriebenen Alkoholarten, geht auch der Amylalkohol durch Oxydation, namentlich durch Platinschwarz vermittelt, sowie beim Erhitzen mit einem Gemisch von Kali- und Kalkhydrat in Valeriansäure HO $C_{10}H_9O_3$ über, welche als eine sogen. fette Säure unter den Fetten beschrieben werden wird. Die Umwandlung geschieht nach der Formel $C_{10}H_{11}O . HO + 4 O = HO . C_{10}H_9O_3 + 2 HO$.

Unter den Oxydationsprodukten, welche bei der Destillation des Amylalkohols mit einer Mischung aus chromsaurem Kali und Schwefelsäure entstehen, befindet sich auch ein Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_2$, welcher als Amylaldehyd angesehen werden kann.

Das dampfförmige Amyloxydhydrat zerfällt in der Rothglühhitze in mehrere gasförmige Körper, unter denen sich ein dem ölbildenden Gase analoger Kohlenwasserstoff C_6H_6 befindet.

Concentrirte Schwefelsäure mit einem gleichen Gewicht wasserfreien Amylalkohols vermischt, erzeugt damit Amyloxydschwefelsäure $C_{10}H_{11}O . SO_3 + HO . SO_3$, analog der Aetherschwefelsäure, welche bei der Destillation zerfällt, indem sich unter starker Bräunung des Gemisches und Entwickelung von schwefliger Säure Amyloxyd bildet, welches nach der Entfernung der schwefligen Säure durch Schütteln mit saurem chromsaurem Kali und des noch anwesenden Alkohols durch concentrirte Schwefelsäure, dann folgender Reinigung

mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und fractionirte Destillation rein erhalten wird.

Dieses Amyloxyd $C_{10}H_{11}O$, mit welchem die durch Zersetzen des Amylchlorürs entstehende Verbindung (siehe unten) isomer sein soll, ist eine ätherartig riechende Flüssigkeit.

Chlorgas wirkt stark auf den Amylalkohol ein, aber die Produkte sind noch nicht gehörig untersucht. Salpetersäure, welche ihn nur in der Wärme angreift, erzeugt Valeriansäure, salpetrigsaures Amyloxyd und Blausäure. Chlorwasserstoffsäure, mit Amyloxydhydrat destillirt, bildet Amylchlorür $C_{10}H_{11}Cl$, eine leichte ölige Flüssigkeit von angenehm ätherartigem Geruch, verbrennlich, siedet bei 100° und wird in seiner alkoholischen Lösung von weingeistiger Kalilösung in der Wärme in Amyloxyd und Chlorkalium zerlegt. Unter dem Einfluß des Sonnenlichts wird das Amylchlorür von trockenem Chlorgas in eine farblose, kampherartig riechende Flüssigkeit $C_{10}H_3Cl_9$ verwandelt, welche man betrachten kann als ein Substitutionsprodukt $= C_{10} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Cl_8 \end{matrix} \right. Cl$.

Amylcyanür $C_{10}H_{11}Cy$ bildet sich als ein farbloses, widrig riechendes Liquidum von 0,806 spec. Gew. und 146° Siedepunkt bei der trockenen Destillation von amyloxydschwefelsaurem Kali und Cyankalium und wird durch langes Kochen mit Kaliflüssigkeit in capronsaures Kali und Ammoniak verwandelt $C_{10}H_{11}Cy + KO + 3\ HO = KO\ (C_{10}H_{11})^\frown C_2O_3 + NH_3$.

Amylen $C_{10}H_{10}$ bildet sich neben andern Kohlenwasserstoffen, welche eine mit dem ölbildenden Gase übereinstimmende Zusammensetzung, aber verschiedenen Siedepunkt haben, bei Einwirkung von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorzink auf das Amyloxydhydrat in der Wärme. Durch weitere Wirkung des Chlorzinks auf die von Amylen befreite Flüssigkeit entsteht das Paramylen $C_{20}H_{20}$, ein farbloses, auf Wasser schwimmendes Liquidum, von doppelt so hohem spec. Gew. als das Amylen.

Das Amyl $C_{10}H_{11}$ ist von Frankland isolirt worden und bildet sich, wenn das durch Destillation von Amylalkohol mit Phosphor und Jod erhaltene und über Chlorcalcium rectificirte Jodamyl $C_{10}H_{11}J$ mit Zinkamalgam in einer hermetisch verschlossenen Röhre bis auf 180° erhitzt, und nach dem Oeffnen der Röhre dasjenige besonders aufgefangen wird, was bei 155° überdestillirt. Durchsichtige Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch, brennendem Geschmack, 0,7704 spec. Gew.; sein Dampf verbrennt mit weißer rußender Flamme.

Die Alkohole Cetyloxydhydrat und Cerotyloxydhydrat wurden bei den Wachsarten besprochen.

Die flüchtigen Oele.

Hauptsächlich im Pflanzen-, weniger im Thierreich kommt eine sehr große Anzahl von Stoffen vor, welche meist einen angenehmen ätherartigen, seltener einen unangenehmen, scharfen Geruch haben und als flüchtige Körper durch Destillation der Pflanzen oder einzelner Pflanzentheile mit Wasser, ungeachtet ihres höheren Siedepunkts, in dem Dampfe desselben mit übergehen. Für solche, deren Siedepunkt sehr hoch liegt, kann die Tension des Oels durch Sättigung des Wassers mit einer Salzlösung sehr gesteigert werden. Die auf diesem Wege nicht zu erhaltenden flüchtigen Oele werden in einigen Fällen nur durch einfaches Auspressen, öfter aber durch Extraction mit einem reinen, nicht riechenden Fett und dann erfolgender Destillation gewonnen. Diese Substanzen, welche auch den Namen ätherische Oele führen, haben gewöhnlich eine schwach gelbe bis braune, zuweilen auch grünliche Farbe, sind leichter oder schwerer als Wasser, darin nur in sehr geringer Menge auflöslich und ertheilen diesem den ihnen eigenthümlichen Geruch; leicht lösen sie sich aber auf in wasserfreiem Alkohol, Aether und in fetten Oelen, und sind selbst Auflösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Fette, Harze u. a. K. Scheidet sich beim Erkalten das Oel in einen flüssigen und einen festen Theil, so nennt man jenen Eläopten, diesen Stearopten und unterscheidet bei den festen flüchtigen Oelen wiederum die Campher, welche bei gewöhnlicher Temperatur schon fest werden, von den erst bei größerer Abkühlung (unter 0^0) erstarrenden Stearoptenen. An der Luft nehmen sie gern Sauerstoff auf, verdicken sich und sind endlich zu Harzen geworden; Oxydationsmittel verwandeln sie rascher in diese oder erzeugen Säuren, wenn sie nicht zu concentrirt damit in Berührung kommen, in welchem Falle oft Entzündung erfolgt. Sie verbrennen angezündet mit rußender Flamme fort.

Man kann die flüchtigen Oele eintheilen in sauerstofffreie oder Kohlenwasserstoffe, in sauerstoffhaltige und in schwefelhaltige.

Kohlenwasserstoffe.

Die Mehrzahl der aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Körper ist nur auf künstlichem, aber sehr mannigfaltigem Wege darstellbar. Dahin gehören neben andern diejenigen Verbindungen, welche sich ihrer Zusammensetzung nach allgemeinen Formeln anschließen, in denen der noch unbekannte Kohlenwasserstoff C_2H_2 die Grundlage ausmacht. Sie sind zum Theil Produkte der trockenen Destillation organischer Stoffe, wie Holz, Steinkohlen, Harze, organischer Säuren, (Brenzöle, empyreumatische Oele), zum Theil Produkte der heißen trockenen Einwirkung starker Basen oder einiger Gährungsprozesse (Fermentöle), oder endlich auch der wasserentziehenden Kraft concentrirter Säuren, wie der Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. Die

meisten dieser künstlichen Kohlenwasserstoffe sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die mit geringerer Atomenzahl sind gasförmig, doch nicht permanent, die wenigsten sind fest. Bei den einzelnen betreffenden Körpern, aus denen sie darstellbar sind, ist das Nöthige über sie mitgetheilt worden. Hier möge nur noch eine Uebersicht derjenigen in Rede stehenden Verbindungen folgen, welche einer zusammenhängenden Reihe angehören.

Reihe C_nH_n*)	Reihe C_nH_{n+1}	Reihe C_nH_{n-6}
—	—	—
C_2H_2 (Unbekannt)	C_2H_3 Methyl	$C_{12}H_6$ Benzol
C_4H_4 Oelbildendes Gas	C_4H_5 Aethyl	$C_{14}H_8$ Toluol. Anisen
C_6H_6 Propylen	C_6H_7 Propyl	$C_{16}H_{10}$ Xylen
C_8H_8 Butyren (Valylen)	C_8H_9 Valyl	$C_{18}H_{12}$ Cumol
$C_{10}H_{10}$ Amylen	$C_{10}H_{11}$ Amyl	$C_{20}H_{14}$ Cymol
$C_{12}H_{12}$ Caprylen	$C_{12}H_{13}$ Oenanthyl	
$C_{16}H_{16}$ Naphten		
$C_{20}H_{20}$ Paramylen		
$C_{32}H_{32}$ Ceten		
$C_{40}H_{40}$ Metamylen		
$C_{54}H_{54}$ Ceroten		
$C_{60}H_{60}$ Melen		

Aber auch unter den von der Natur erzeugten flüchtigen riechenden Oelen findet sich eine nicht geringe Anzahl von Kohlenwasserstoffen, welche nach der allgemeinen Formel C_5H_4 zusammengesetzte isomere, polymere und metamere Verbindungen sind und unter dem Namen Camphene, Terebene zusammengefaßt werden. Sie können sich fast alle unmittelbar mit Chlorwasserstoffsäure zu einer festen campherartigen oder flüssigen Verbindung vereinigen, aus welcher sie durch Destillation mit Aetzkali in der Regel nur in metamerer Form wieder abgeschieden werden, ein Verhalten, das zuweilen zu ihrer Unterscheidung benutzt werden muß, da sie hinsichtlich einiger ihrer physikalischen Eigenschaften — Siedepunkt 160°, spec. Gew. — ein merkwürdig übereinstimmendes Verhalten zeigen. Gegen das polarisirte Licht verhält sich der metamere Körper gewöhnlich ganz verschieden von dem ursprünglichen. Unter Umständen nehmen sie Wasser in sich auf und gehen dadurch theilweise in flüchtige, feste, krystallinische Stoffe, sogenannte Campher, über. An der Luft absorbiren die Camphene, wie alle flüchtigen Oele, Sauerstoff (der ihnen, außer daß er sich mit ihnen verbindet, auch einen Theil ihres Wasserstoffs entzieht) färben sich dunkler, und gehen allmälig in Harze über. Schwache Salpetersäure erzeugt mit ihnen Säuren, von denen einige der Gruppe der fetten Säuren $C_nH_nO_4$ angehören; im concentrirten Zustand aber kann ihre Einwirkung so heftig sein, daß Entzündung erfolgt. Die Haloïde, namentlich Jod äußern oft eine nicht minder starke Einwirkung, indem sie Wasserstoff entziehen. Kali ver-

*) n bedeutet eine gerade Zahl.

ändert die Körper dieser Abtheilung nicht, oxydirt dagegen die sauerstoffhaltigen Oele, so daß das Produkt dieser Oxydation, Säure oder Harz, bei der Destillation zurückbleibt, das sauerstofffreie Oel aber übergeht.

Terpentinöl $C_{20}H_{16}$ wird durch Destillation des aus Colophoniumharz und Terpentinöl bestehenden Secrets mit Wasser gewonnen, welches aus der verletzten Rinde verschiedener Pinusarten ausfließt und Terpentin genannt wird. Das Oel, in welchem das Harz aufgelöst ist, destillirt mit den Wasserdämpfen über und wird über Chlorcalcium bei möglichster Vermeidung von Luftzutritt rectificirt. Das reine Oel ist ein farbloses, dünnflüssiges, eigenthümlich riechendes und brennend schmeckendes Liquidum, das in Wasser sehr wenig, aber in starkem Alkohol und Aether leicht auflöslich ist, bei 156° siedet und ein spec. Gew. von 0,89 hat. Es verbrennt mit leuchtender rußender Flamme und löst Harze und Fette auf. Das Oel verschiedenen Ursprungs dreht die Polarisationsebene verschieden stark links, verliert aber dieses physikalische Verhalten, wenn es bei einer Temperatur, die über seinem Siedepunkt liegt, destillirt wird. Es ist dann in Folge einer Molekularumsetzung ein isomeres Oel entstanden, welches Kautschuk besser auflöst, als das ursprüngliche Oel. Längere Berührung mit Wasser oder säurehaltigem Wasser, oder öfter wiederholtes Umschütteln von 8 Thl. Oel mit 2 Thl. Salpetersäure und 1 Thl. Alkohol von 80% bewirkt die Bildung von $C_{20}H_{16} + 6 HO = C_{20}H_{17}O + 5 HO$ Terpentincampher, Terebyloxydhydrat, ein in großen Krystallen anschießender Körper, der bei 103° schmilzt, 2 Aeq. Wasser abgibt und dann unverändert bei 155° sublimirbar ist, aber beim Kochen mit angesäuertem Wasser $C_{20}H_{16} + HO = C_{20}H_{17}O$ Terebyloxyd oder Terpinol, eine farblose, angenehm riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, liefert. Salzsäuregas wird vom Terpentinöl in großer Menge absorbirt und bildet damit eine feste, krystallisirte und eine dieser isomere, flüssige Verbindung von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16} + HCl = C_{20}H_{17}Cl$, von denen jene Camphylchlorid oder künstlicher Campher, diese Terebylchlorid genannt worden ist. Beide geben nach der Abscheidung der Chlorwasserstoffsäure, wie auch bei der Einwirkung von glühendem Kalk auf ihre Dämpfe zu Modificationen des Terpentinöls, (Dadyl, Camphen, Camphilen, Camphol, Tereben und Peucyl, Terebilen, Terebol über, welche auf das polarisirte Licht keinen Einfluß mehr haben. — Schwefelsäure verwandelt das Terpentinöl in eine dickliche rothe Masse, welche bei der Destillation zuerst Tereben und schweflige Säure, dann Colophen (Colophol, weil auch bei der Destillation des Colophoniums zu erhalten) liefert, das dem Terpentinöl auch isomer ist, den polarisirten Lichtstrahl nicht ablenkt und sich durch seinen Dichroismus auszeichnet. Das schon mehrmals erwähnte Tereben vereinigt sich mit Salzsäuregas in 2 Verhältnissen zu Verbindungen, die kein Drehungsvermögen besitzen. Terpentinsäure (Terebin-Terebylsäure) $HO . C_{14}H_9O_7$ entsteht durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Terpentinöl. Chlorgas greift Terpentinöl und seine isomeren Modificationen an und bildet damit unter Entziehung von Wasserstoff Substitutionsprodukte.

Das Terpentinöl wird als Auflösungsmittel für Harze, Fette und Kautschuk, zur Bereitung von Harzfirniß und zum Verdünnen der Oelfarben, zum Reinigen der Kleider u. s. w. und als Beleuchtungsmaterial (Camphin) gebraucht.

Als das wichtigste aller sauerstofffreien ätherischen Oele ist das Terpentinöl weitläufiger besprochen worden. Von geringerer Bedeutung in dieser Abtheilung sind:

Citronenöl $C_{20}H_{16}$ in den Schalen der Citronen (Citrus medica) enthalten. Dreht rechts. Es verhält sich gegen Wasser und Salzsäure analog dem Terpentinöl und hat die isomeren Modificationen Citren, (Citronyl) und Citrilen, Citryl, denen kein Drehungsvermögen eigen ist. Angewendet in der Pharmacie, Parfümerie, zu Conditorwaaren und Liqueurfabrikation. Pomeranzenschalenöl und Pomeranzenblüthenöl in Citrus Aurantium; Apfelsinenschalenöl in Citrus Aurantium sinensis; Bergamottöl in Citrus bergamium; das Wachholderbeeröl in bacca juniperi der unreifen Wachholderbeeren enthält zwei isomere Oele von schwach links drehender Kraft; Nelkenöl in Eugenia caryophyllata der Gewürznelken enthält außer einem indifferenten Oel noch Nelkensäure; Petersilienöl im Samen von Apium petroselinum neben einem sauerstoffhaltigen Oel. Copaivabalsamöl geht bei der Destillation des Copaivabalsams mit Wasser über; Cubebenöl in Piper cubeba; Pfefferöl im schwarzen Pfeffer, in Piper nigrum. Campheröl (Baldrianöl) im Campherbaum (Dryobalanops Camphora) auf den Sundainseln und in der Baldrianwurzel. Elemiöl im Elemiharz; Birkenöl in der Rinde der Betula lenta; Rosmarinöl in den Blättern und Blüthen von Rosmarinus officinalis; Lavendelöl. Sadebaumöl in Juniperus Sabina u. s. w.

Außerdem kommen Kohlenwasserstoffe von der Formel (C_5H_4) x neben sauerstoffhaltigen flüchtigen Oelen vor, wie in dem Kümmelöl, Petersilienöl, Bergamottöl, Nelkenöl, Römisch-Kümmelöl, Fenchelöl, Gaultheriaöl u. s. w. Manche pflanzliche Kohlenwasserstoffe zeigen in ihrer Zusammensetzung nicht das Verhältniß des Kohlenstoffs zum Wasserstoff wie 5:4; so ist das Cedrèn (Cedernöl) = $C_{16}H_{13}$, das Rosenölstearoptèn = $C_{16}H_{16}$, das Menthèn (in Mentha viridis) = $C_{10}H_9$.

Brenzöle. Außer den bei der trockenen Destillation der Fette, der Harze, der Stein- und Braunkohlen auftretenden Kohlenwasserstoffen, welche an anderen Stellen erwähnt sind, sind noch bemerkenswerth das Kautschin (siehe Kautschuk) und das Bernsteinöl aus dem Kautschuk und dem Bernstein gewonnen; sodann die im Theer, einem Destillationsprodukt des Oels, der Harze, des Holzes und der Steinkohlen enthaltenen flüssigen Kohlenwasserstoffe von verschiedener Flüchtigkeit, welche dem ölbildenden Gase theils polymer sind, theils mehr Kohlenstoff als dieses einschließen. Hierher gehören: Benzol (Benzin), Toluol, Paraffin, Eupion, Xylen, Pyren, Chrysen, Idryl, Ditetryl (Butyren), Naphtalin u. a.

Der Theer der Steinkohlen, der dunkler als der des Holzes ist, liefert bei der Destillation zuerst einen Kohlenwasserstoff von 0,89 spec. Gewicht, dar-

auf einen von 1,03 spec. Gew., von denen jener als Beleuchtungsmaterial, dieser als gutes Auflösungsmittel für Kautschuk verwendet wird (Steinkohlentheeröl). Der Rückstand gibt dann noch die flüchtigen Basen Anilin, Picolin, Leucolin, Pyrrolin, Petinin und Rosol- und Brunolsäure, bei erhöhter Temperatur Naphtalin $C_{20}H_8$, das, durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether und Sublimation gereinigt, weiße glänzende Blättchen darstellt, welche aromatisch riechen und brennend schmecken, bei 79° schmelzen, bei 212° sieden, mit leuchtender rußender Flamme verbrennen, und ein spec. Gew. von 1,04 haben. In siedendem Wasser ist das Naphtalin nur in geringer Menge, leichter in warmem Alkohol und in Aether auflöslich, kann aber mit den Wasserdämpfen überdestillirt werden. Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure lösen es auf und verbinden sich damit; erstere erzeugt mehrere gepaarte Säuren. Das Naphtalin gehört als ein Produkt der Einwirkung sehr hoher Temperatur auf organische Körper zu den allerbeständigsten Verbindungen; sein Dampf wird selbst in der Weißglühhitze nicht zersetzt.

Mit Chlor behandelt, tauscht das Naphtalin nicht allein nach und nach seinen ganzen Wasserstoffgehalt Aequivalent für Aequivalent gegen Chlor aus, sondern die so gebildeten Substitutionsprodukte verbinden sich weiterhin mit Chlorwasserstoffsäure. Brom wirkt in derselben Weise.

Salpetersäure verwandelt das Naphtalin in Verbindungen, in denen 1,2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch NO_4 vertreten sind. Werden diese mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium behandelt, so resultiren organische Basen, Naphtalidin und Naphtidin, in denen man den Wasserstoff durch Amid NH_2 substituirt ansehen kann.

Rauchende oder wasserfreie Schwefelsäure erzeugt Sulfonaphtalin $C_{20}H_8SO_2$ und Sulfonaphtalid $C_{24}H_{10}SO_2$, die monohydratische Säure gepaarte Naphtalinunterschwefelsäure $C_{20}H_8S_2O_5$ und Naphtinunterschwefelsäure $C_{11}H_9O . S_2O_5$.

In den Nitro- und Sulfoverbindungen sind fernere Substitutionen des Wasserstoffs durch Chlor oder Brom möglich. Mit der Endung ase, ese, ise u. s. w. bezeichnen viele französischen Chemiker das erste, zweite, dritte u. s. w. Substitutionsprodukt, so daß z. B. Nitronaphtalese $C_{20}\left\{\begin{matrix} H_6 \\ 2\ NO_4 \end{matrix}\right.$, Chlornaphtalose $C_{20}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cl_4 \end{matrix}\right.$, bedeuten.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin oder auf $C_{20}H_8Cl_4$, so lange bis keine Dämpfe von salpetriger Säure mehr entweichen, bildet sich die Phtalinsäure $2\ HO + C_{16}H_4O_6$ (Naphtalinsäure) in perlmutterglänzenden Blättchen, welche sich sublimiren lassen. Die Säure hat dieselbe Zusammensetzung und Eigenschaft wie die durch Oxydation des rothen Krappfarbstoffs entstehende Alizarinsäure. Das Ammoniaksalz der Säure, die eine zweibasische ist, gibt bei der Destillation Phtalimid $C_{16}N_4O_4 . NH$ und $4\ HO$.

Phtalamid $C_{16}H_4O_5 . NH_2$ bildet sich bei der Auflösung der wasserfreien Säure in Ammoniak. In der Phtalinsäure ist der Wasserstoff substitutionsfähig.

Paranaphtalin $C_{30}H_{12}$ ist neben dem Naphtalin im Theer enthalten, und kann wegen seiner Unlöslichkeit in Alkohol von diesem getrennt werden. Es bildet sublimirbare Blättchen, die bei 300° schmelzen.

So ist das Naphtalin die Muttersubstanz einer außerordentlich großen Anzahl neuer Verbindungen, deren hier nur die wichtigsten angedeutet werden konnten.

Erd-Oele. Bei der Bildung der Stein- und Braunkohlen tritt als Umsetzungsprodukt das Steinöl (Petroleum) auf, welches mit und ohne Wasser aus Kalk-, Mergel- und Sandsteinklüften oder aus sandigen und thonigen Schichten an verschiedenen Orten (Bayern, Pyrenäen, Parma, Persien, Caspisches Meer) hervordringt. Man unterscheidet Naphta, gemeines Steinöl und Bergtheer; letzterer ist mehr eine Auflösung von Asphalt in Steinöl. Die gereinigte Naphtha ist ein farbloses bis gelbliches, schwach riechendes Liquidum, das sich wenig an der Luft verändert und als Beleuchtungsmaterial zur Aufbewahrung von Kalium und Natrium u. s. w. benutzt wird.

Sauerstoffhaltige Oele.

Die neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff enthaltenden flüchtigen Oele kann man eintheilen in feste, (Steroptène oder Campher) und in flüssige (Eläoptène). Sie unterscheiden sich von den Oelen der vorherigen Klasse durch ihr Verhalten gegen Kali, welches sie höher oxydirt, und dadurch eine Trennung von jenen möglich macht. Viele von ihnen kommen mit sauerstofffreien, oder mit flüssigen, oder festen sauerstoffhaltigen flüchtigen Oelen gemengt vor und sind meistens ihrer Zusammensetzung nach noch wenig bekannt, und nur wenige sind der höchst interessanten Verbindungen wegen, zu welchen sie das Material abgeben, und welche gegenseitige überraschende Beziehungen darbieten, näher untersucht worden.

A. Feste Oele oder Campher.

Japancampher (Gemeiner Campher, Laurineencampher) $C_{20}H_{16}O_2$ wird erhalten durch Destillation des Holzes von Laurus Camphora, (China, Japan) scheint aber auch das Stearopten einiger andern flüchtigen Oele auszumachen, oder sich aus ihnen zu erzeugen. Er stellt eine weiße, durchscheinende, krystallinische, eigenthümlich und stark riechende, bittere, weiche, zähe Masse dar, welche bei 175° schmilzt, bei 204° siedet, sehr leicht, sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimirt und ein spec. Gew. von 0,985 hat. Er ist auflöslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, Holzgeist, Säuren u. s. w., aber nur sehr wenig in Wasser, leicht verbrennlich mit heller weißer Flamme. Auf reines warmes Wasser geworfen, verdampft er in den Wasserdämpfen unter fortwährendem Rotiren. Beim Kochen mit Salpetersäure bildet

sich Campphersäure $HO . C_{10}H_6O_3$, die in Blättchen krystallisirt und bei 130° ihr Hydratwasser vollständig entläßt. Wasserfreie Phosphorsäure zerlegt den Japancampher in Wasser und einen mit dem Cymin isomeren Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{14}$, Kalikalk in der Hitze in Campholsäure $HO . C_{20}H_{17}O_3$. Durch die Einwirkung von Chlorgas auf in Phosphorchlorür gelösten Campher bilden sich verschiedene Substitutionsprodukte; mit Salzsäure und Untersalpetersäure kann er Verbindungen eingehen; mit Jod destillirt, entstehen neben einigen Kohlenwasserstoffen der Formel (C_5H_4) x Campholen $C_{18}H_{16}$ und Jodwasserstoffsäure.

Borneocampher $C_{20}H_{18}O_2$ kommt im Stamme von Dryobalanops Camphora auf Sumatra und Borneo gemengt mit Campheröl (Borneen, Baldrianöl) $C_{10}H_{16}$ und zwar zuweilen kristallisirt vor. Er ist dem vorigen sehr ähnlich, schmilzt bei 198° und siedet bei 212°, geht durch die Wirkung heißer Salpetersäure in Japancampher, durch die der wasserfreien Phosphorsäure in Campheröl über.

Andere Stearoptene sind noch Tonkastearopten oder Cumarin, in den Bohnen von Dipterix odorata, und im Waldmeister (Asperula odorata); Sassafrasstearopten in der Wurzel von Laurus sassafras, Muskatblumenstearopten in der Fruchtschale der Myristica moschata, Veilchencampher in der Wurzel von Iris florentina, Helenin (Alantcampher) in der Wurzel von Inula Helenium, Asarin (Asarumcampher in der Wurzel von Asarum Europaeum, Anemonin in den Blättern von Anemone-Arten, Nicotianin in den Blättern der Ranunculus- (Tabak-) Arten, und unter den Produkten des Steinkohlentheers Phenol, von dem gleich ausführlicher die Rede sein wird. Neben flüssigen sauerstofffreien oder sauerstoffhaltigen Oelen zugleich vorkommend, sind noch zu erwähnen die Stearoptene des Anis- und Fenchelöls, des Pfeffer- und Krausemünzöls, des Nelken-, Lavendel- und Rosmarinöls u. s. w.

Das Phenol (Carbolsäure, Phenyloxydhydrat, Phenylsäure, Spirol, Salicon) $C_{12}H_6O_2$ ist in großer Menge im Steinkohlentheeröl enthalten und wird daraus gewonnen, indem das zwischen 100 und 150° übergehende Destillat desselben mit concentrirter Kalilösung versetzt, die dadurch gebildete Krystallmasse durch heißes Wasser von einem beigemischten Oele getrennt und aus dieser Lösung das Phenol mittelst Salzsäure abgeschieden wird. Es ist aber auch erhalten worden durch die Einwirkung einer sehr hohen Temperatur (Rothglühhitze) auf viele organische Stoffe, sodann bei der trockenen Destillation des Benzoeharzes, des spiroylsauren Kalks oder Baryts, des Salicins mit Kalk, und der Chinasäure; ist ein Hauptbestandtheil des Kreosots und neuerdings im Castoreum canadense und unter den Oxydationsprodukten des Leims entdeckt. — Das reine Phenol ist eine Säure von scharfem brennendem Geschmack, welche aber Lackmus nicht röthet und, vor der Luftfeuchtigkeit geschützt, große, weiße Krystalle bildet, die bei 34° schmelzen und bei 187° sieden, mit rußender Flamme verbrennen, an der Luft sehr leicht zerfließen und dem Kreo-

sot sehr ähnlich riechen. Schwefel und Jod sind darin auflöslich, Eiweiß wird davon coagulirt und Leimlösung gefällt, Eisenchlorid und ein mit Salzsäure benetzter Holzspahn blau gefärbt. Die Säure bildet mit vielen Basen Salze und hat in neuster Zeit arzneiliche Verwendung gefunden. Wirkt giftig.

Dieser sehr interessante Körper scheint als ein Alkohol, d. h. als das Oxydhydrat des hypothetischen Phenylradikals $C_{12}H_5$ also $= (C_{12}H_5)O + HO$, betrachtet werden zu dürfen (Laurent), was Hofmann und Kolbe weiter darzulegen versucht haben. Die Gründe dieser Annahme sind nach letzterem 1) daß sich das Phenol gegen Schwefelsäure, wie der gewöhnliche Alkohol gegen diese verhält und damit eine Säure bildet (Phenyloxydschwefelsäure) $HO . SO_3 + (C_{12}H_5)O . SO_3$, welche ganz das Verhalten der Aetherschwefelsäure zeigt; 2) daß sich $(C_{12}H_5)O$ (Phenyloxyd) im Augenblick seines Entstehens mit Benzoësäure vereinigen kann, wie dieselbe Säure sich mit dem Aethyloxyd verbindet und daß, dieser zusammengesetzten Aetherart entsprechend, bei der Zerlegung durch Kali sich wieder Phenyloxydhydrat bildet; 3) daß ein dem Aethylchlorür correspondirendes Phenylchlorür $(C_{12}H_5)Cl$ dargestellt worden ist; 4) daß ein Phenyloxydkali $(C_{12}H_5)O, KO$ ebenso gut, wie ein Aethyloxydkali dargestellt werden kann. — Dieser Ansicht entgegen steht der Umstand, daß nicht allein das Phenyloxydhydrat sich wie eine Säure mit Basen verbinden kann, sondern auch, daß es sein Wasseratom nicht so leicht wie die Alkohole entläßt, um Phenyloxyd zu erzeugen, da es sich, entgegen dem Aethyloxyd, lieber als Basis denn als Säure verhält; daß sich in den Metamorphosen des Phenyloxydhydrats durch Chlor, Brom, Salpetersäure eine weit größere Beständigkeit des Radikals zu erkennen gibt, als den Radikalen der bekannten Alkohole eigen ist; es bleibt die molekulare Anordnung dieselbe, und es erzeugen sich nur secundäre, keine abgeleiteten Radikale.

Solche secundäre Radikale würden enthalten sein in der

Chlorophenassäure $= \left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right) O . HO$ das Chlorophenyl

Chlorophenessäure $= \left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right.\right) O . HO$ das Bichlorphenyl

Chlorophenissäure $= \left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right.\right) O . HO$ das Trichlorphenyl

Chlorophenussäure $= \left(C_{12}\left\{Cl_5\right.\right) O . HO$ das Perchlorphenyl

Nitrophenessäure $= \left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2\ NO_4\end{matrix}\right.\right) O . HO$ das Binitrophenyl

Nitrophenissäure $= \left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\ NO_4\end{matrix}\right.\right) O . HO$ das Trinitrophenyl / Pikrinsäure

Nitrochlorophenissäure $= \left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_2\\NO_4\end{matrix}\right.\right) O . HO$ das Nitrobichlorphenyl.

B. Flüssige sauerstoffhaltige ätherische Oele.

Spiräaöl (enthält spiroylige Säure) in Spiraea ulmaria, Zimmtöl in der Rinde von Laurus Cinnamomum, Cassiaöl in Blüthe und Rinde von Cassia, Cuminöl oder römisches Kümmelöl mit dem Kohlenwasserstoff Cymin im Samen von Cuminum Cyminum, Kümmelöl mit dem Kohlenwasserstoff Carven im Samen von Carum carvi, Krausemünzöl (oben) in den Blättern von Heutha crispa, Fenchelöl im Samen von Anethum foeniculum, Esdragonöl in den Blättern von Artemisia Dracunculus, Bergamottöl in Citrus bergamium, Anisöl in Pimpinella Anisum, Nelkensäure mit dem Kohlenwasserstoff Nelkenöl in Eugenia caryophyllata, Wurmsamenöl in Semen Cynae, Salbeiöl in Salvia officinalis, Lavendelöl (Spieköl) in Lavendula spica latifolia, Bittermandelöl, Zersetzungsprodukt des Amydalins, Rautenöl in Ruta graveolens.

Von den genannten Campfern und flüchtigen Oelen haben besonders Interesse Bittermandelöl, Spiräaöl, Zimmtöl, Cumarin, Römisch-Kümmelöl (Cuminöl), Anisöl und Phenol, welche zu ganzen Reihen von Verbindungen Veranlassung geben, die durch ihr Verhalten die Annahme eines allen Gliedern ein und derselben Reihe gemeinschaftlichen Radikals rechtfertigen.

Bittermandelöl und die Benzoylreihe.

Bittermandelöl $C_{14}H_6O_2$. Nach dem Entfernen des fetten Oels der bittern Mandeln durch Auspressen wird bei der Destillation des mit Wasser versetzten Rückstandes benzoë- und blausäurehaltiges Bittermandelöl gewonnen, welches in dem übergegangenen Wasser als gelbliches Oel zu Boden sinkt und, nach dem Schütteln mit Kalkhydrat und Eisenchlorür, die jene Säuren entfernen, von neuem über Aetzkalk rectificirt, als ein dünnflüssiges farbloses, wie bittere Mandeln riechendes, brennend schmeckendes Liquidum erhalten wird. Es hat ein specifisches Gewicht von 1,043 und siedet bei 176°, ist in Wasser etwas schwierig, aber leicht in Alkohol und Aether auflöslich, verbrennt mit rußender Flamme, wird aber in der Rothglühhitze noch nicht zerlegt. Das Bittermandelöl kann auch aus den Kernen vieler Steinfrüchte, aus den Blättern von Prunus Laurocerasus (Kirschlorbeer) und der Rinde von Prunus Padus durch denselben Prozeß dargestellt werden. In diesen ist aber nicht das Oel präexistirend oder isolirt vorhanden anzunehmen, sondern es entsteht durch die Einwirkung des anwesenden, als Ferment wirkenden Emulsins auf das in den erwähnten Pflanzentheilen fertig gebildete Amygdalin, gleichzeitig neben Zucker und Blausäure. Durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Zimmtöl, Cinnameïn, Benzoëharz, bei der Oxydation des Amygdalins, des Styracins, der Mandelsäure, des Leims und der eiweißartigen Körper u. s. w. bildet sich ebenfalls Bittermandelöl. Das im Handel vorkommende

Oel, welches in der Pharmacie, zur Fabrikation der Mandelseife, als Parfüm benutzt wird, ist durch seinen Blausäuregehalt höchst giftig; gereinigt ist es nicht giftig.

Für die aus dem Bittermandelöl erzeugten mannigfachen Verbindungen ist ein gemeinsames Radikal, das Benzoyl, angenommen worden, welches aber nach der Radikaltheorie von Berzelius ein anderes ist, als es von Liebig und Wöhler, welche eine ausgezeichnete Untersuchung dieser Reihe ausführten, angenommen wird. Nach Berzelius ist dasselbe, da er der Annahme sauerstoffhaltiger Radikale entgegen ist, $= C_{14}H_5$, nach Liebig und Wöhler $= C_{14}H_5O_2$. Da indessen das Radikal $C_{14}H_5$ für einige hierher gehörige Verbindungen nicht paßt, wie z. B. gerade für das Bittermandelöl, so nahm Berzelius noch ein zweites, mehr Wasserstoff einschließendes Radikal $= C_{14}H_6$ an, welchem er den Namen Pikramyl beilegte Nach der einen Ansicht wäre also das Bittermandelöl Benzoylwasserstoff $= C_{14}H_5O_2 + H$, nach der andern Pikramylbioxyd $= C_{14}H_6 + O_2$. Das binäre Benzoyl $C_{14}H_5$ ist ebensowenig bis jetzt isolirt dargestellt worden, wie das ternäre $C_{14}H_5O_2$, dagegen tritt, wie Laurent zeigte, das Pikramyl $C_{14}H_6$ wirklich als ein abgeleitetes Produkt in dieser Reihe auf, das sich aber stets nur mit zwei Aequivalenten eines andern Körpers verbindet und hierdurch das Entstehen einer Nebenreihe veranlaßt, deren Glieder folgende sind:

Pikramyl . . .	$C_{14}H_6$
Pikramyloxyd . .	$C_{14}H_6O_2$ (Bittermandelöl)
Schwefelpikramyl	$C_{14}H_6S_2$
Stickstoffpikramyl	$(C_{14}H_6)_3N_2$.

Da Berzelius dieser Körpergruppe das Radikal $C_{14}H_5$ unterlegt und der Ansicht ist, daß die organische Chemie Verbindungen liefere, welche aus einer wasserfreien Säure verbunden mit dem dieser Säure analog zusammengesetzten Chlorid, Sulfid u. s. w. bestehen, so wird nach ihm das Chlorbenzoyl von L. und W. ein Benzoyl-Biacichlorid sein, denn $3(C_{14}H_5O_2, Cl) = (C_{14}H_5, O_3) + C_{14}H_5, Cl_3$.

Sauerstoff, Chlor und Brom entziehen dem Bittermandelöl 1 Aeq. H zur Wasser- oder Salzsäurebildung und treten dafür in äquivalenter Menge ein, und zwar in der Art, daß das Chlor gegen Brom, Jod, Cyan, Schwefel ausgetauscht werden kann. Dieses Verhalten des Bittermandelöls war die Veranlassung zur Annahme des ternären Benzoylradikals, welches von sehr vielen deutschen Chemikern jetzt adoptirt worden ist. Die einfacheren Glieder seiner Reihe sind:

Benzoyl (unbek.) .	$C_{14}H_5O_2$
Benzoylwasserstoff .	$C_{14}H_5O_2 + H$ Bittermandelöl
Benzoylsäure . .	$C_{14}H_5O_2 + O$ Benzoësäure
Benzoylchlorid . .	$C_{14}H_5O_2 + Cl$
Benzoylbromid . .	$C_{14}H_5O_2 + Br$
Benzoylcyanid . .	$C_{14}H_5O_2 + Cy$

Benzoylsulfid . . $C_{14}H_5O_2 + S$

Benzoylamid . . $C_{14}H_5O_2 + NH_2$

Das Benzoylchlorid ist ein unangenehm und stark riechendes, brennbares Liquidum, das Brom- und Jodbenzoyl dagegen sind krystallisirende Körper, welche, wie auch die Chlorverbindung durch Wasser und Auflösungen von Alkalien in die entsprechende Wasserstoffsäure und in Benzoësäure zerfallen. Benzoylcyanid bildet sich durch Destillation des Chlorbenzoyls mit Quecksilbercyanid. Es ist eine farblose stechend riechende und zu Thränen reizende Flüssigkeit, die mit weißer rußender Flamme verbrennt und sich mit Wasser in Blausäure und Benzoësäure zerlegt. Das Benzoylsulfid entsteht bei der Destillation des Benzoylchlorids mit Schwefelblei und stellt in der Kälte eine weiße krystallinische, unangenehm riechende Masse dar, die durch Wasser nicht die Zersetzung wie die vorigen erleidet und durch Kali nur langsam in Schwefelkalium und Benzoësäure verwandelt wird. Benzamid wird durch die Einwirkung des trockenen Ammoniakgases auf die Chlor- Brom- und Jodverbindung neben der Haloïdwasserstoffsäure erhalten, welche mit dem Ammoniak zusammentritt. Es bildet farblose perlmutterglänzende Blättchen, die bei 115° schmelzen, mit rußender Flamme verbrennen, wie Bittermandelöl riechen und beim Erhitzen mit Kalihydrat oder einer starken Säure Ammoniak und Benzoësäure liefern.

Hydrobenzamid (Stickstoffpikramyl) $C_{42}H_{18}N_2$ entsteht durch die Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf reines Bittermandelöl. Es bildet farblose, geruch- und geschmacklose Krystalle, die in Wasser unauflöslich sind und beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Ammoniak und Benzoësäure zerfallen, beim Kochen mit Kalilauge aber das Entstehen des isomeren Amarins $C_{42}H_{18}N_2$ (Benzolin, Pikramin), einer Basis, veranlassen. Beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat färbt sich das Hydrobenzamid unter Entwicklung von Wasserstoff und Grubengas gelb, zuletzt fast schwarz; das gelbe Pulver enthält ein gelbes Oel und zwei weiße krystallinische Körper Benzostilbin und Benzolon.

Isomer mit dem Hydrobenzamid sind Benzhydramid und Benzoïnamid. Ersteres entsteht durch die Einwirkung von Ammoniak auf blausäurehaltiges Bittermandelöl als eine schmelzbare krystallisirte Verbindung, welche nicht, wie das Hydrobenzamid, von Salzsäure verändert wird; letzteres bildet sich bei sehr langer Berührung von Ammoniak mit dem gleich zu beschreibenden Benzoïn als ein weißes krystallinisches, geruch- und geschmackloses schmelzbares Pulver.

Benzoïn (Bittermandelölcampher) $C_{28}H_{12}O_4$, also polymer mit Bittermandelöl, erzeugt sich beim Auflösen von blausäurehaltigem Bittermandelöl in einer gesättigten alkoholischen Kalilösung, wobei das Ganze zu einer festen Masse wird, die nach dem Auspressen und Umkrystallisiren in Alkohol glänzende, geruch- und geschmacklose, bei 120° schmelzende, mit rußender Flamme verbrennbare Krystalle liefert, die in kaltem Wasser unlöslich sind, sich in Schwefelsäure

mit veilchenblauer Farbe auflösen und beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffgasentwickelung Benzoësäure geben.

Benzil $C_{28}H_{10}O_4$, ein dem ternären Benzoylradikal isomerer Körper, wird durch die Einwirkung von trockenem Chlorgas auf geschmolzenes Benzoïn, oder beim gelinden Erwärmen concentrirter reiner Salpetersäure mit trockenem Benzoïn erhalten. Es ist ein ziemlich beständiger, in langen Prismen krystallisirender, geruch- und geschmackloser, in Wasser unlöslicher, schmelz-, sublimir- und brennbarer Körper, der nur beim Erhitzen mit einer alkoholischen Kalilösung verändert wird, indem sich Benzilsäure $HO + C_{28}H_{11}O_5$ bildet, farblose, glänzende, bitter schmeckende Krystalle, welche in Schwefelsäure mit tief carminrother Farbe auflöslich sind, mit stark rußender Flamme verbrennen und bei Luftabschluß erhitzt unter Entwickelung eines violetten Dampfs Benzoësäure, zuletzt einen kohligen Rückstand liefern.

Schwefelpikramyl $C_{14}H_6S_2$ (Sulfobenzoylwasserstoff) entsteht beim Zusammenbringen von Schwefelammonium mit einer alkoholischen Bittermandelöllösung als ein weißes krystallinisches Pulver, das bei der Destillation unter andern Zersetzungsprodukten

das Pikramyl $C_{14}H_6$ (Stilben) liefert, welches von manchen Chemikern als das Radikal der Benzoylreihe betrachtet wird. Es bildet farb- und geruchlose, in Wasser unlösliche Krystalle, ist schmelzbar, siedet bei 292° und kann mit Chlor, Brom, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel verbunden werden, indem es von diesen 2 Aeq. aufnimmt. Mit einer Lösung von Chromsäure destillirt, geht das Pikramyl in Bittermandelöl über.

Chlorbenzol $C_{14}H_6Cl_2$ (Chlorpikramyl) ist das Produkt der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Bittermandelöl. Farblose Flüssigkeit, die durch Behandeln mit einer auflöslichen Schwefelbasis

Sulfobenzol $C_{14}H_6S_2$, dem Schwefelpikramyl isomer, liefert.

Salpetersäure wirkt nur langsam oxydirend auf das Bittermandelöl ein; wasserfreie Schwefelsäure bildet damit eine gepaarte Säure, deren Barytsalz auflöslich ist. Ueberhaupt scheint das Bittermandelöl gern zu Paarungen Veranlassung zu geben. So kann es in dem Amygdalin mit Blausäure und Zucker, in der Mandelsäure mit Ameisensäure gepaart betrachtet werden.

Die Mandelsäure $C_{16}H_7O_5 + HO$ entsteht, wenn eine Lösung von blausäurehaltigem Bittermandelöl in Wasser mit Salzsäure abgedampft, und der Salmiak und Benzamid enthaltende Rückstand mit Aether extrahirt wird, woraus die Säure beim Verdunsten krystallisirt. Sie ist durch ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel, welche damit Bittermandelöl und Kohlensäure geben, als eine gepaarte Bittermandelöl-Ameisensäure zu betrachten, welche letztere bei der Oxydation zu Kohlensäure und Wasser wird. Die Säure riecht nach bittern Mandeln und bildet nur auflösliche Salze.

An der Luft und noch schneller aus den Oxydationsmitteln nimmt das Bittermandelöl Sauerstoff auf und geht dadurch in

Benzoësäure $C_{14}H_5O_3 + HO$ über. Die gewöhnliche Art der Dar-

stellung dieser Säure ist die, daß man zerstoßenes Benzoëharz in einer mit einer Fließpapierdüte überdeckten Schale, mit einer gleichen Menge Sand vermischt, allmälig erhitzt, wobei sich der Dampf der verflüchtigten Benzoësäure in Krystallnadeln am Papier ansetzt. Nach einer andern Methode kann man auch das Harz mit Kalkhydrat kochen und nach dem Filtriren und Concentriren des gebildeten benzoësauren Kalks die Säure durch Salzsäure abscheiden, worauf dann dieselbe in weißen, glänzenden Nadeln oder Blättchen herauskrystallisirt. Auch kann man zu ihrer Darstellung Benzoë in Alkohol lösen, und nach Zusatz einer wässerigen Auflösung von kohlensaurem Natron, wodurch benzoësaures Natron gebildet und das Harz niedergeschlagen wird, den Alkohol wieder abdestilliren und aus der zurückgebliebenen filtrirten und eingedampften Flüssigkeit die Benzoësäure durch Schwefelsäure abscheiden. Aber außerdem daß, wie das Vorhergehende zeigt, diese Säure ein häufig auftretendes Umänderungsprodukt der Körper dieser Reihe ist, kann auch dieselbe aus verschiedenen andern Harzen, aus der Hippursäure und allen denjenigen Körpern durch Oxydation erhalten werden, welche Bittermandelöl erzeugen können und bei diesem erwähnt wurden.

Im ganz reinen Zustande ist die Benzoësäure geruchlos; sie erregt im Hals ein kratzendes Gefühl, besonders ihr Dampf, schmilzt bei 120°, sublimirt bei 145° und siedet erst bei 239°; sie ist brennbar mit rußender Flamme, in kaltem Wasser schwer, leichter in heißem Wasser, in Alkohol, Aether, auch in Terpentinöl und Schwefelsäure auflöslich. Ihre Salze, namentlich die, welche starke Basen enthalten, sind auch meist auflöslich, und zwar leichter als die Säure selbst, während die mit den schwachen Basen schwer oder unlöslich sind. Aus den Lösungen scheiden die meisten andern Säuren die Benzoësäure, da diese eine sehr schwache Säure ist, immer als Pulver aus.

Gerhardt hat kürzlich in der Darstellung der wasserfreien Benzoësäure durch Erhitzen gleicher Aequivalente von trockenem benzoësaurem Natron und Chlorbenzoyl eine wichtige Aufgabe gelöst, mit deren Durchführung die Existenz wasserfreier organischer Säuren der Reihe $C_nH_{n-1}O_3$, mit welchen die Benzoësäure so vieles Uebereinstimmende hat, ausgesprochen werden konnte, wie sich dieses denn auch alsbald für die Cuminsäure, die Essigsäure, die Buttersäure und die Baldriansäure als richtig erwies, indem die Salze dieser Säuren der Einwirkung des Phosphoroxychlorids ausgesetzt wurden. — Die wasserfreie Benzoësäure $C_{14}H_5O_3$ bildet schiefe, bei 33° schmelzende Prismen, die sublimirbar und in Wasser unlöslich, in Alkohol und in Aether löslich sind zu neutralen Flüssigkeiten. Die Auflösung in heißem Alkohol scheidet sie als ein sich lange flüssig erhaltendes öliges Liquidum ab; kochendes, namentlich Ammoniak enthaltendes Wasser verwandelt sie in gewöhnliche Benzoësäure.

Benzoëunterschwefelsäure $C_{14}H_4O_3 + S_2O_5 + 2\ HO$ entsteht bei dem Zusammentreffen von Benzoësäure mit den Dämpfen der wasserfreien Schwefelsäure und wird als eine gepaarte Unterschwefelsäure betrachtet, weil sie mit Baryt u. s. w. unlösliche Salze bildet. Da bei ihrer Entstehung be-

hufs Wasserbildung 1 H aus der Benzoësäure und 1 O aus 2 SO_3 ausgetreten sind, so ist eigentlich Benzoësäure nicht mehr darin enthalten.

Nitrobenzoësäure $C_{14}H_4NO_4O_3 + HO$ entsteht bei der Einwirkung starker Salpetersäure, und Binitrobenzoësäure bei der Einwirkung eines Gemisches von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure auf die Benzoësäure.

Chlor kann in der Benzoësäure mehrere Aequivalente Wasserstoff substituiren.

Benzon $C_{26}H_{10}O_2$ bildet sich neben dem isomeren Benzophenon und geringen Mengen anderer Stoffe bei der trockenen Destillation des benzoësauren Kalks und gehört durch diese Entstehung zu der Klasse der Ketone. Oelartiges Liquidum.

Benzol $C_{12}H_6$ (Benzin, Phenylwasserstoff) ist ein Zerlegungsprodukt vieler organischer Körper in der Hitze, besonders aber der Dämpfe des Benzoësäurehydrats in einer glühenden Röhre, oder der trockenen Destillation der Säure mit überschüssigem Kalkhydrat, woneben in beiden Fällen zugleich Kohlensäure gebildet wird. Ueber Aetzkalk wiederholt destillirt, stellt es eine farblose, ätherartig riechende Flüssigkeit dar, von 0,85 spec. Gewicht, die bei 86° siedet, bei 0° fest ist und sich dadurch auszeichnet, daß sie zur Entstehung einer großen Menge neuer Verbindungen Veranlassung gibt. So bildet sich durch Chlor im Sonnenlicht $C_{12}H_6 + Cl_6 = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right. + 3\,HCl$ Chlorbenzin, woraus nach Fortnahme der 3 HCl übrig bleibt Chlorbenzid $C_{12}H_3Cl_3$. Ebenso verhält sich Brom. — Heiße Salpetersäure macht Nitrobenzin $C_{12}H_5NO_4$, rauchende Salpetersäure Binitrobenzin $C_{12}H_4\,2\,NO_4$ entstehen, aus denen Wasserstoff im status nascens allen Sauerstoff fortnimmt und unter Einführung zweier Aequivalente desselben zwei Basen: Anilin $C_{12}H_7N$ und Nitranilin $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right. N$ bildet. Eine Auflösung von Nitrobenzin in Alkohol mit einer alkoholischen Kalilösung destillirt, liefert Azobenzin $C_{12}H_5N$ in großen rothen Krystallen, sowie unter andern Verhältnissen und Umständen noch weitere interessante Verbindungen. — Mit wasserfreier Schwefelsäure bildet das Benzin eine gummiartige Masse, aus welcher durch Wasser das Sulfobenzid $C_{12}H_5SO_2$ niedergeschlagen und durch fortgesetzte Einwirkung der Schwefelsäure die Sulfobenzidunterschwefelsäure $HO + C_{12}H_5, S_2O_5$ erzeugt wird, welche auch durch die Wirkung der rauchenden Schwefelsäure auf das Benzin entsteht.

Benzoyloxyd $C_{14}H_5O_2$ dem Benzil isomer, und von der Zusammensetzung des hypothetischen ternären Radikals Benzoyl, ist das Produkt der trockenen Destillation des benzoësauren Kupferoxyds neben Benzoësäure und einem öligen Liquidum. Nach dem Abheben des letzteren, der Beseitigung der Säure durch kohlensaures Natron und Umkrystallisiren des Rests aus warmem Alkohol wird das Benzoyloxyd in harten, bei 70° schmelzenden Krystallen erhalten, welche wie Geranium riechen, durch Chlor ein ebenfalls wohl krystallisirendes

Substitutionsprodukt von ebenfalls angenehmem Geruch, durch schmelzendes Kalihydrat Wasserstoff und Benzoësäure liefern.

In den angeführten Zersetzungserscheinungen der Benzoësäure hat sich öfter ein Verhalten geäußert, das diese Säure in die Nähe der fetten Säuren der Formel $C_nH_{n-1}O_3 + HO$ stellt. Sucht man daher für sie nach den Gliedern, wie solche der Essigsäure, der Propionsäure, der Capronsäure u. s. w. zugehörig sind, so findet man, daß das Bittermandelöl auch als das Aldehyd der Benzoësäure angesehen werden kann, daß, wie die genannten fetten Säuren zu dem Alkohol der nächst niederen Reihe in nächster Beziehung stehen, dies auch für die Benzoësäure der Fall sein kann, wenn man das Phenyloxydhydrat (Seite 456) als diesen Alkohol betrachten will, dessen Radikal Phenyl $C_{12}H_5$ sich ebenso mit C_2 zu einem gepaarten Radikal $= (C_{12}H_5)^\frown C_2$ Benzoyl vereinigen kann, wie es die Radikale des Methyl- und Aethylalkohols thun, indem sie die Säuren der nächst höheren Reihe aus den Nitrilen entstehen lassen. Ist auch das Benzonitril (Phenylcyanür) nicht in derselben Weise darstellbar wie die Cyanüre des Aethyls und Methyls, so läßt sich doch vermuthen, daß dieses auf anderem Wege der Fall sein wird.

Spiräaöl und die Spiroyl- oder Salicylreihe.

Die Blüthen der Spiraea ulmaria liefern bei der Destillation mit Wasser, neben einem flüssigen Kohlenwasserstoff und einem in der Kälte fest werdenden Stearopten, ein im reinen Zustande gelblich gefärbtes Oel von scharf brennendem Geschmack und den Blüthen der Spiraea ähnlichem Geruch, das ein spec. Gew. von 1,173 hat, bei 195° siedet und nach der Formel $C_{14}H_6O_4$, also isomer der wasserhaltigen Benzoësäure, zusammengesetzt ist. Dieses Oel, welches nicht in der Pflanze präexistirt, sondern erst bei der Destillation gebildet wird, ähnlich wie das Bittermandelöl aus dem Amygdalin, hat ganz den Charakter einer Säure an sich, bildet mit Basen Salze und ist in Wasser wenig, aber leicht in Alkohol und in Aether auflöslich. Es führt deßhalb auch die Namen spiroylige, spirylige, spirige Säure, Spiräasäure, auch Spiroyl- oder Salicylwasserstoff, salicylige Säure.

Zur Darstellung dieser Säure wird das mit Kali neutralisirte Destillat bei Luftabschluß bis zur Trockene gebracht, wobei die andern beiden Oele sich verflüchtigen, so daß das Kalisalz mittelst Phosphorsäure zerlegt und die spiroylige Säure abdestillirt werden kann. Sie wird aber auch noch auf andern Wegen erhalten, so bei der Destillation von Salicin mit saurem chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure, bei der Oxydation des Saligenins, der Einwirkung des Emulsins auf Helicin, der trockenen Destillation der Chinasäure u. s. w. Eine alkoholische Lösung der Säure färbt sich an der Luft zunächst roth unter Ausgabe eines rosenähnlichen Geruchs, allmählig aber dunkler, zuletzt schwarz und ist dann zum Theil in Melansäure übergegangen. Durch die Eigenschaft, Eisenoxydsalze violett zu färben, sowie durch den ihr eigen-

thümlichen Geruch bei der Abscheidung aus ihren Verbindungen unterscheidet sich die spiroylige Säure von der isomeren Benzoësäure.

Die spiroylige Säure läßt sich zusammengesetzt betrachten wie die Benzoësäure $= C_{14}H_5O_3 + HO$, worin ein Radikal Spiroyl oder Salicyl $= C_{14}H_5$, oder in ternärer Form $= C_{14}H_5O_4$ enthalten sein könnte, so daß in dem ersten Falle die Säure als Salicylsäurehydrat, in dem zweiten als Salicylwasserstoff aufgefaßt werden müßte, wodurch die ohnehin nahen Beziehungen zur Benzoylgruppe noch mehr Bedeutung gewönnen.

Chlor erzeugt unter Bildung von Salzsäure zwei Säuren, in denen ein und zwei Aeq. Chlor ein und zwei Aeq. Wasserstoff substituirt haben. Ebenso verhält sich Brom. Nicht zu concentrirte Salpetersäure verwandelt die Säure in Nitrosalicylsäure, zuletzt in Pikrinsäure, wässeriges Ammoniak die alkoholische Lösung derselben in Salicylimid. Parasalicyl $C_{14}H_5O_3$, isomer der wasserfreien Benzoësäure, ist das Destillationsprodukt des spiroyligsauren Kupferoxyds. Beim Erhitzen mit Kalihydrat geht die salicylige Säure, indem sich zugleich Wasserstoff entwickelt, in

Salicyl- oder Spiroylsäure $C_{14}H_5O_5 + HO$ über, welche von dem Kali auf Zusatz von Salzsäure abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann. An Methyloxyd gebunden, kommt die Säure vor in dem aus den Blättern der Gaultheria procumbens (Wintergrün), einer in Nordamerika wachsenden Pflanze, gewonnenen Oel, das durch Kali in salicylsaures Kali und Methyloxydhydrat (Holzgeist) zersetzt wird. Außerdem bildet sich diese Säure durch die Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Salizin, Saligenin, Cumarin, Indigo u. s. w. Die Säure stellt weiße Nadeln dar, welche bei 150° schmelzen und sich ohne Zersetzung sublimiren, in kaltem Wasser nur schwer auflöslich sind, aber leicht in heißem, sowie in Alkohol und in Aether. Eisenoxydsalze färben die Säure violett, welche mit wasserfreier Schwefelsäure eine gepaarte Salicylschwefelsäure, mit Chlor, Brom und Salpetersäure Substitutionsprodukte hervorbringt. Durch letztere wird zuerst Anilsäure $C_{14}H_4NO_4O_5 + HO$, dann Pikrinsäure erhalten. Kochen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali erzeugt aus der Salicylsäure Chloranil $C_{12}Cl_4O_4$; für sich oder mit Kalk einer hohen Temperatur ausgesetzt, zerfällt sie in Phenylsäure $C_{14}H_6O_2$ (Phenol, Salicon) und Kohlensäure. Erhitzt man Baryt mit salicylsaurem Methyloxyd, so entsteht Anisol $C_{14}H_8O_2$, und mit salicylsaurem Aethyloxyd, so bildet sich Salithol oder Phenetol, Verbindungen, welche wie das schon besprochene Phenol der Substitution fähig sind, der gemeinsamen Formel $C_nH_{n-6}O_2$ angehören und noch dadurch besonderes Interesse darbieten, daß sie als Phenylsäuren betrachtet werden können, worin 1 Aeq. H durch Methyl und Aethyl (als den Wiederholungen des Wasserstoffs) vertreten sind. Es wären dann diese Aetherarten bei der Zersetzung unberührt geblieben.

Zimmtöl und die Cinnamylreihe.

Zimmtöl $C_{20}H_{11}O_2$ wird erhalten durch Destillation der Rinde von Laurus Cinnamomum und der Blüthe von Persea Cassia mit Kochsalz enthaltendem Wasser. Es kommt von verschiedenem Aussehen von China, Ceylon und Java in den Handel und ist wahrscheinlich ein Gemenge von reinem Zimmtöl mit andern flüchtigen Oelen und Harzen. Das reine Oel erhält man, wenn man das Oel des Handels mit concentrirter Salpetersäure schüttelt und die hierdurch sich bildende Krystallmasse, aus $C_{18}H_8O_2 . NO_5 + HO$ bestehend, mit Wasser zerlegt, wobei sich das reine Zimmtöl abscheidet. Es ist ein farbloses ölartiges Liquidum, von 1,04 specif. Gewicht, wird bei 0° fest, besitzt einen angenehmen Zimmtgeruch und brennenden Geschmack, ist in Wasser nur schwer, aber leicht auflöslich in Alkohol und Aether. An der Luft verwandelt sich das Oel durch Sauerstoffaufnahme in Zimmtsäure $C_{18}H_7O_3 . HO$, welche auch neben Bittermandelöl durch Einwirkung von Kalihydrat unter Wasserstoffentwickelung, überhaupt durch oxydirende Mittel, erhalten werden kann. Mit Salzsäure behandelt bildet das Oel die Verbindung $C_{18}H_8O_2 . HCl$, mit Chlor $C_{18}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_4\end{matrix}\right\}O_2$, mit heißer Salpetersäure: Zimmtsäure, Bittermandelöl und zuletzt Benzoësäure, mit Ammoniakgas **Cinnhydramid** $C_{54}H_{24}N_2 + 6\ HO$, mit Schwefelammonium **Thiocinnol** $C_{18}H_8S_2$.

Man nimmt an, daß das Zimmtöl die Wasserstoffverbindung des hypothetischen Radikals **Cinnamyl** $C_{18}H_7O_2$ sei, **Cinnamylwasserstoff**, die Zimmtsäure **Cinnamylsäure** u. s. w. Diejenigen, welche gegen die Existenz von sauerstoffhaltigen Radikalen sind, nehmen in diesen Verbindungen **Cinnamyl** $= C_{18}H_8$, Zimmtöl demnach als **Cinnamylbioxyd** an.

Die **Zimmtsäure** $C_{18}H_7O_3 . HO$ wird, außer auf den angeführten Wegen, auch aus dem Tolu- und Perubalsam, sowie aus dem flüssigen Storax, in welchen die Säure präexistirt, gewonnen, und zwar aus den beiden erstern, indem man sie in kleinen Portionen in heiße Kalkmilch einrührt, wobei sich Verbindungen der Harze mit Kalk und zimmtsaures Salz erzeugen, welches, von jenen durch Filtration getrennt, sich beim Erkalten krystallinisch ausscheidet und aus einer siedenden Lösung durch Salzsäure zerlegt werden kann. Aus dem Storax erhält man die Säure durch anhaltendes Kochen mit Natronlösung, Filtriren und Zersetzen mit Salzsäure. — Die durch Umkrystallisiren oder durch Sublimation gereinigte Säure bildet farblose glänzende Blättchen, die bei 120° schmelzen und bei ungefähr 300° sieden, kratzend schmecken und zum Husten reizen, in Alkohol und in Aether leicht auflöslich sind. Nur die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind auflöslich, und ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid gelb, durch Kupfervitriol bläulich-weiß niedergeschlagen. Von der Benzoësäure, mit der die Zimmtsäure große Aehnlichkeit hat, unterscheidet sie sich dadurch, daß sie bei der Destillation mit chromsaurem Kali oder Braunstein Bittermandelöl, zuletzt Benzoësäure gibt, was bei jener natürlich nicht stattfinden kann. Auch beim Erhitzen mit Salpetersäure bilden sich Bitter-

mandelöl, Benzoësäure und Nitrobenzoësäure, während sie sich in kalter concentrirter Salpetersäure auflöst und unter Erwärmung Zimmtsalpetersäure $C_{18}H_6NO_4O_3 + HO$ erzeugt. Mit rauchender Schwefelsäure entsteht die gepaarte Zimmtschwefelsäure $C_{18}H_6O_3 . S_2O_5 + HO$, mit Phosphorchlorid neben Salzsäure Cinnamylchlorid $C_{18}H_7O_2Cl$, das bei der Destillation mit Cyankalium außer andern Produkten Cinnamylcyanid $C_{18}H_7O_2Cy$ liefert. Wie die Benzoësäure, so geht auch die Zimmtsäure im thierischen Organismus in Hippursäure über.

Cinnamol (Styrol, Cinnamen) $C_{16}H_8$ ist ein farbloses, das Licht stark brechendes, aromatisch riechendes Oel, das die Eigenthümlichkeit hat, beim starken Erhitzen in einer zugeschmolzenen Glasröhre in eine isomere feste Verbindung, das Metacinnamol (Metastyrol) überzugehen, welches sich bei der Destillation wieder in flüssiges Cinnamol verwandelt. Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich bei der trockenen Destillation des zimmtsauren Kupferoxyds oder Baryts, sowie beim Durchleiten der Dämpfe der Zimmtsäure durch ein rothglühendes Rohr und bei der Destillation des flüssigen Storax mit kohlensaurem Natron neben Zimmtsäure und Styracin. Chlor gibt damit zur Entstehung von $C_{16}H_8Cl_2$ und von $C_{16}\left\{\begin{matrix}H_7\\Cl\end{matrix}\right.$, (Chlorcinnamol), Brom zur Entstehung analoger Verbindungen Veranlassung; Salpetersäure bewirkt die Bildung von $C_{16}\left\{\begin{matrix}H_7\\NO_4\end{matrix}\right.$ (Nitrocinnamol) und Schwefelsäure gibt damit eine gepaarte Säure.

Styron $C_{18}H_{10}O_2$ bildet sich bei der Destillation des bei dem Storaxbalsam zu erwähnenden Styracins mit concentrirter Kalilauge in glänzenden bei 33° schmelzenden Nadeln, die bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure in Bittermandelöl übergehen und als der Alkohol der Zimmtsäure betrachtet werden können.

Die Zimmtsäure ist im Perubalsam neben Cinnameïn, Metacinnameïn und harzartigen Stoffen, im Tolubalsam neben dem mit Terpentinöl isomeren Toluol und zweien Harzen enthalten.

Cinnameïn $C_{16}H_7O_2$ wird aus dem Perubalsam abgeschieden, indem aus der alkoholischen Auflösung desselben das Harz durch eine weingeistige Kalilösung in unlösliches Kali verwandelt und die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt wird, wobei es sich absetzt. Rectificirt ist es ein geruchloses Oel, schwerer als Wasser, hat einen scharfen Geschmack und scheidet, unter 0° erkaltet, das dem Zimmtöl polymere Metacinnameïn in Krystallen aus. Mit verdünnter Kalilösung versetzt, zerfällt das Cinnameïn in zimmtsaures Kali und einen ölartigen, angenehm riechenden Körper, das Peruvin (Styracon) $C_{18}H_{12}O_2$, mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung behandelt, gibt es außer diesen noch zimmtsaures Aethyloxyd und Myroxylsäure $C_{15}H_6O_3 + HO$.

Cumarin und die Cumarylreihe.

Obwohl das Cumarin $C_{18}H_6O_4$ als Stearopten nicht hierher gehört und deßhalb auch schon früher (S. 456.) erwähnt wurde, so schließt es sich doch durch seine Säurenatur, nämlich durch die Fähigkeit, sich mit Basen verbinden zu können (weßhalb es auch cumarylige Säure, Tonkasäure genannt wurde), dem Spiräaöl oder der salicyligen Säure, und durch die aus ihm mittelst Einwirkung von siedender concentrirter Kalilauge entstehende Cumarsäure $C_{18}H_7O_5 + HO$ an die Cinnamylreihe an. Mit der Salicylreihe hängt die cumarylige Säure außerdem noch dadurch zusammen, daß sich bei der Bildung von Cumarsäure auch Salicylsäure erzeugt, welche sich ihrerseits von der Benzoësäure durch einen Mehrgehalt von 2 Aeq. Sauerstoff unterscheidet. Durch längere Einwirkung heißer Salpetersäure auf das Cumarin entsteht Trinitrophenylsäure (Pikrinsäure), wodurch es also auch in Beziehung zur Phenylreihe tritt, deren möglicher Zusammenhang hinwiederum mit der Benzoësäure bei dieser schon Erwähnung geschehen ist. — Das Cumarin wird aus den zerstoßenen Tonkabohnen mit warmem Alkohol ausgezogen, dieser davon abdestillirt, und der krystallinische Rückstand mehrmals umkrystallisirt. Es bildet weiße, bei 50° schmelzende und bei 270° siedende Nadeln, das ein erstes, durch die Einwirkung von kalter Salpetersäure sich bildendes Substitutionsprodukt das Nitrocumarin $C_{18}\left\{\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right.O_4$ ist. Schmelzendes Kalihydrat verwandelt endlich unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Kohlensäure das Cumarin in Salicylsäure.

Römisch-Kümmelöl und Cuminylreihe.

Der Samen des römischen Kümmels, Cuminum Cyminum, enthält ein farbloses, nicht angenehm riechendes, brennend schmeckendes, sauerstoffhaltiges Oel, das Cuminol $C_{20}H_{12}O_2$ neben einem flüchtigeren Kohlenwasserstoff, dem Cymol $C_{20}H_{14}$, von welchem es durch Destillation getrennt werden kann; bei erhöhter Temperatur destillirt man dann das Cuminol in einer Atmosphäre von Kohlensäure über, weil es durch den Sauerstoff der Luft (wie auch durch die Einwirkung von Kali) in Cuminsäure $C_{20}H_{11}O_3 + HO$ übergeht, welche der im Nelkenöl vorkommenden Eugeninsäure isomer ist. Chlor und Brom erzeugen mit dem Cuminol Substitutionsprodukte. Die aus dem Kalisalz mittelst Salzsäure abgeschiedene Cuminsäure bildet farblose prismatische Tafeln, welche bei 92° schmelzen und einen unangenehmen Geruch haben, mit Schwefelsäure zu einer gepaarten Säure zusammentreten und mit rauchender Salpetersäure Nitrocuminsäure $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\NO_4\end{matrix}\right.O_3 + HO$, mit Schwefelsäure und Salpetersäure Binitrocuminsäure $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_9\\2\,NO_4\end{matrix}\right.O_3 + HO$ liefern. Man kann

das Cuminol als Cuminylwasserstoff $C_{20}H_{11}O_2 + H$, und die Cuminsäure als Cuminyloxyd $C_{20}H_{11}O_3 + H$ betrachten. Wird Cuminsäure mit überschüssigem Baryt oder Kalk der trocknen Destillation unterworfen, so entsteht der Kohlenwasserstoff Cumol (Cumin, Cumen, Cumyl, Cumylwasserstoff) $C_{18}H_{12}$, der also mit dem Benzol und dem Toluol dieselbe Art des Ursprungs gemein hat und außerdem auch im Theer vorkommt. Es ist ein angenehm riechendes, stark lichtbrechendes, farbloses Liquidum, das bei 144° siedet, mit rauchender Schwefelsäure Cumidschwefelsäure $C_{18}H_{11}S_2O_5 + HO$, mit nicht zu concentrirter Salpetersäure Benzoësäure, mit rauchender Salpetersäure Nitrocumid $C_{18}\begin{cases}H_{11}\\NO_4\end{cases}$, mit Schwefelsäure und Salpetersäure Binitrocumid $C_{18}\begin{cases}H_{10}\\2\,NO_4\end{cases}$ bildet. Diese beiden Nitroverbindungen geben bei der Behandlung mit Schwefelammonium die Basen Cumidin und Nitrocumidin, wie das Anilin und das Nitralin aus dem Nitro- und Binitrobenzid auf dieselbe Weise hervorgehen. Das Cumol ist mit dem Mesitylen (Oenol) und dem Retinyl isomer.

Cymol und die Toluylreihe.

Cymol $C_{20}H_{14}$ (Cymen, Cymin, Cymilwasserstoff, Camphogen) ist der neben dem ternären Oel des römischen Kümmelöls existirende farblose Kohlenwasserstoff von citronenartigem Geruch, der bei 170° siedet, mit wasserfreier Schwefelsäure eine gepaarte Säure bildet, mit verdünnter warmer Salpetersäure behandelt Toluylsäure $C_{16}H_7O_3 + HO$ erzeugt, eine in weißen Nadeln krystallisirende Säure, welche, mit überschüssigem Baryt oder Kalk destillirt, Toluol $C_{14}H_8$ (Tolin, Dracyl, Anison) entstehen läßt, das zu dieser Säure in demselben Verhältniß steht, wie das Benzol (Benzin) zur Benzoësäure und das Cumol zur Cuminsäure. Dieses farblose, ätherartig riechende Liquidum bildet sich auch bei der trocknen Destillation des Harzes aus dem Tolubalsam und anderer Harze, wie des Drachenbluts und des Holzes. Das Toluol gibt mit Chlor und Salpetersäure Substitutionsprodukte; aus dem Nitrotoluol entsteht durch Einwirkung von Schwefelammonium die Basis Toluidin.

Anisölstearopten und die Anisylreihe.

In dem Samen von Pimpinella anisum, Artemisia dracunculus (Esdragon), Anethum foeniculum (Fenchel) ist ein bei 10° erstarrendes Oel, Anisölstearopten $C_{20}H_{12}O_2$ neben einem andern flüssigen Oel enthalten, von welchem es getrennt wird, wenn man das starre Oel zwischen Fließpapier auspreßt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es siedet bei 220°, dreht die Polarisationsebene nach links und hat den bekannten Geruch des Anissamens. Wie einige andere Stearoptene (unter denen es oben auch schon aufgezählt wurde), verbindet es sich mit 2 Aeq. Salzsäure, liefert mit Chlor und Brom Substitutionsprodukte, mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure, mit concentrirter Schwefelsäure, wasserfreier Phosphorsäure oder den Chloriden von Zinn und Antimon

destillirt, das harzartige, isomere Anisoïn, mit verdünnter Salpetersäure digerirt die Anissäure $C_{16}H_7O_5 + HO$, welche isomer der Mandelsäure, und metamer dem salicylsauren Methyloxyd ist und sich um einen Mehrgehalt von O_2 von der Toluylsäure unterscheidet, wie die Salicylsäure von der Benzoësäure und die Cumarsäure von der Zimmtsäure. Die Anissäure (Dragonsäure), aus ihrem Ammoniaksalz gewonnen, besteht aus weißen Nadeln, die bei 175° schmelzen und sublimirbar sind. Wird die Säure, oder das isomere salicylsaure Methyloxyd mit einem Ueberschuß an Baryt oder Kalk destillirt, so bildet sich das dem Phenol und dem Phenetol homologe Anisol $C_{14}H_8O_2$, ein aromatisch riechendes, farbloses Liquidum. Mit Chlor, Brom und Salpetersäure entstehen aus der Anissäure mannigfache Substitutionsprodukte. Die anisylige Säure (Anisylwasserstoff) $C_{16}H_8O_4 = C_{16}H_7O_4 + H = C_{16}H_7O_3 + HO$ bildet sich bei der Einwirkung schwacher Salpetersäure neben der Anissäure, welche durch Alkali gebunden, bei der Destillation in einer Atmosphäre von Kohlensäure dieses ölartige, stark gewürzig riechende Liquidum allein übergehen läßt. An der Luft, schneller aber durch Einwirkung von schmelzendem Kali oder Salpetersäure, geht es in Anissäure über.

Nimmt man in der Verbindung $C_{16}H_8O_4$ das ternäre Radikal Anisyl (Dragonyl) = $C_{16}H_7O_4$ mit H verbunden an, so ist die Anissäure als Anisyloxyd zu betrachten in derselben Weise, wie das Cuminol als Cuminylwasserstoff zur Cuminsäure, und das Bittermandelöl als Benzoylwasserstoff zur Benzoësäure in Beziehung stehen. Man hat außerdem dem hypothetischen Radikal den Ausdruck $C_{16}H_7$ und, weil die Anissäure in chemischer Beziehung so sehr mit der Benzoësäure übereinstimmt, den eines gepaarten Radikals $(C_{14}H_7O_2)^\frown C_2$ gegeben.

C. Schwefelhaltige ätherische Oele.

Die Zwiebelknollen und die Blätter einiger Alliaceen, die Wurzeln und Samen vieler Cruciferen liefern bei der Destillation mit Wasser Schwefel enthaltende Oele, welche sich durch einen durchdringenden, die Augen zu Thränen reizenden Geruch und durch die Eigenschaft, auf der Haut Blasen zu ziehen, auszeichnen. Es sind unter ihnen nur zwei besonders untersucht worden, das Knoblauchöl und das Senföl.

Das Knoblauchöl wird durch Destillation der zerstoßenen Zwiebeln von Allium sativum mit Wasser als ein schweres, in Wasser untersinkendes Oel erhalten, das in einem Bade von Kochsalzlösung mehrmals rectificirt, nunmehr ein auf Wasser schwimmendes, aber noch Allyloxyd und eine höhere Schwefelverbindung enthaltendes Oel ist, von denen es durch Behandlung mit Kalium befreit werden kann, wenn es nach einiger Zeit davon abdestillirt wird. Es bildet sich auch bei fortwährender Einwirkung von Schwefelkalium auf Senföl (Schwefelcyanallyl). Das Oel ist eine farblose Flüssigkeit, die den penetranten Geruch des Knoblauchs besitzt, sich in concentrirter Schwefelsäure mit Purpur-

farbe auflöst und mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Palladiumoxydullösung eigenthümliche Verbindungen eingeht, in denen es die Rolle einer Basis zu spielen scheint. Rauchende Salpetersäure zerlegt das Oel unter Explosion. Seine Formel ist C_6H_5S.

Man nimmt an, daß in dem Knoblauchöl das Radikal C_6H_5, Allyl, enthalten ist, welches auch die Grundlage einiger andern hierher gehörigen Oele und einiger künstlich darstellbaren Verbindungen ausmacht, in denen es mit Sauerstoff, Schwefel, Schwefelcyan, Chlor zusammengetreten ist. Es wäre darnach das reine Knoblauchöl Schwefelallyl (Allylsulfuret). Die Sauerstoffverbindung dieses Radikals, das Allyloxyd C_6H_5O ist ein Bestandtheil des rectificirten Knoblauchöls und ist aus der krystallinischen Verbindung, welche entsteht, wenn man eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Alkohol mit gereinigtem Knoblauchöl vermischt, auf Zusatz von Ammoniak zu erhalten, wobei es sich als ein farbloses, widrig riechendes Oel abscheidet. Die Schwefelcyanverbindung des Allyls ist

das Senföl $C_6H_5CyS_2$ (Rhodanallyl), welches durch Destillation des von seinem fetten Oele durch Auspressen befreiten schwarzen Senfsamens (Sinapis nigra) mit Wasser erhalten wird. Es präexistirt aber nicht in dem Samen, sondern bildet sich wie das Bittermandelöl erst durch die Einwirkung eines eiweißartigen Ferments, des Myrosins auf das myrosinsaure Kali, welche beide in dem Samen des schwarzen Senfs anwesend sind. Es geben aber auch noch Löffelkraut (Cochlearia officinalis), Meerrettig (Wurzel von Cochlearia armoracia) auf dieselbe Weise behandelt Senföl, und in dem ätherischen Oel aus Thlapsi arvensis und Alliaria officinalis ist es neben Knoblauchöl enthalten. Das noch einmal mit Wasser destillirte, dann davon abgenommene und über Chlorcalcium rectificirte Oel ist ein farbloses Liquidum, das bei 148° siedet, das Licht stark bricht, die Augen zu Thränen reizt, auf der Haut Blasen zieht und, verdünnt, den Geruch und Geschmack des Senfs hat. Mit Ammoniak vereinigt es sich direkt zu Thiosinnamin, mit Bleioxydhydrat, Barytwasser oder wässrigen Lösungen der Alkalien bildet es unter Entstehung von Schwefelmetall und kohlensaurem Metalloxyd das Sinapolin, beides organische Basen.

Die Harze.

Die Harze machen eine große, aber nicht bestimmt abgegrenzte Gruppe von Körpern aus, welche mit wenigen Ausnahmen pflanzlichen Ursprungs sind. Enthalten in fast allen Pflanzen und in den verschiedensten Pflanzentheilen, werden sie in vielen Fällen von dem Organismus selbst ausgeschieden, oder verlassen ihren Entstehungsort aus den zufälligen oder absichtlich in die Pflanzenrinde gemachten Oeffnungen. Mit den Harzen zugleich ergießen sich flüch-

tige Oele aus der Rinde, welche, wenn sie sich nicht, wie wir das bei manchen derselben gesehen haben, durch Sauerstoffaufnahme an der Luft selbst verdicken, als Auflösungsmittel für dieselben dienen. Diese Art von Harzen nennt man Balsame zum Unterschied von den Hartharzen, welche bei gewöhnlicher Temperatur hart sind, den Weichharzen, welche durch einen Gehalt an Oel noch weich, knetbar sind, und von den Gummi- oder Schleimharzen, welche Gummi und Pflanzenschleim untermengt enthalten. Fossile Harze heißen die im Mineralreich vorkommenden hierher gehörigen Körper, welche von untergegangenen Pflanzen abstammen. Um die Harze von ihrem flüchtigen Oel zu befreien, destillirt man sie mit Wasser, in dessen Dämpfen es mit übergeht. Aus Pflanzen, aus denen das Harz nicht ausfließt, gewinnt man es durch Extraction derselben mit Alkohol und Ausscheidung aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser. Wahrscheinlich sind alle Harze aus den ätherischen Oelen entstanden.

Im Allgemeinen stimmen die festen Harze in folgenden Eigenschaften überein. Sie sind stets Gemenge mehrerer einfachen Harze, in Wasser unlöslich, aber auflöslich in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, und Schwefelkohlenstoff, schmelzbar, aber nicht flüchtig und in hoher Temperatur sich zersetzend; sie brennen mit leuchtender rußender Flamme, sind meistens gelb und braun gefärbt und, frei von anhängenden fremden Stoffen, farb- geruch- und geschmacklos. Wenige von den Harzen krystallisiren aus ihren alkoholischen Lösungen, die meisten sind amorph und haben einen glänzenden muschligen Bruch; sie gehören zu den schlechtesten Leitern der Electricität, werden aber durch Reiben verschieden stark negativ electrisch. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst sie unverändert auf, aus welcher Auflösung sie durch Wasser wieder niedergeschlagen werden können; Salpetersäure greift sie heftig an und erzeugt damit verschiedene Produkte.

Ein Theil der Harze ist mit sauren Eigenschaften begabt, röthet in seiner weingeistigen Auflösung Lakmus und bildet mit Basen salzartige Verbindungen, sogenannte Resinate; die andern verhalten sich vollkommen indifferent. Die harzsauren Alkalien, für die man wohl den Namen Harzseifen gebraucht, sind in Wasser auflöslich, die Erdsalze schwer auflöslich, die Metallsalze unauflöslich.

Die Harze finden zur Bereitung von Firnissen Anwendung, d. h. zu Auflösungen derselben in leicht trocknenden fetten Oelen oder in Alkohol und flüchtigen Oelen, oft mit Farbstoffen versetzt, um Gegenständen einen dünnen, glänzenden, gegen Feuchtigkeit schützenden Ueberzug zu geben. Außerdem wird harzsaures Alkali als Zusatz zur Seife benutzt, wodurch dieser der Geruch des beigemengten ätherischen Oels und außerdem die Fähigkeit, stark zu schäumen, ertheilt wird; sodann benutzt man sie zur Darstellung von Kitten, Kleblack und ganz besonders von Leuchtgas, da sie sich hierzu wegen ihres geringen Sauerstoffgehalts ganz vorzüglich eignen.

Die Balsame.

Terpentin ist das Produkt verschiedener Pinusarten, bestehend aus Terpentinöl, das bei der Destillation mit Wasser übergeht und sogenanntem Colophonium, das aus drei sich verschieden verhaltenden isomeren Säuren, der Pininsäure (Alphaharz), der Sylvinsäure (Betaharz) und der Pimarsäure (Gammaharz) $C_{40}H_{29}O_3 + HO$ zusammengesetzt sein soll.

Perubalsam wird von Myroxilon peruiferum in Südamerika erhalten. Er ist eine dickfließende gelbe bis feste schwarze Masse von vanilleartigem Geruch. Seinen Bestandtheilen nach wurde er schon bei der Zimmtsäure betrachtet.

Tolubalsam aus Toluifera Balsamum ist hellbraun und riecht nach Benzoë und Citronen.

Storax, flüssiger, aus Liquidambar styraciflua in Südamerika, aus Altingia excelsa in Ostindien und aus Styrax officinalis auf den griechischen Inseln, ist eine syrupartige braungelbe, vanilleartig riechende Masse und besteht aus Styrol (S. 467.), Zimmtsäure und dem Harz Styracin $C_{36}H_{16}O_4$, welches letztere bei der Destillation des Balsams mit kohlensaurem Natron neben Zimmtsäure und Styrol (S. 467.) entsteht und beim Auswaschen des Rückstands und Behandeln mit kaltem Alkohol erhalten wird. Aus Alkohol und Aether umkrystallisirt, ist es eine bei 44° schmelzende weiße Krystallmasse, welche mit Salpetersäure in Zimmtsäure, Bittermandelöl, Benzoësäure und Pikrinsäure, mit Kalilauge in zimmtsaures Kali und Styron (S. 467) übergeht.

Copaivabalsam von verschiedenen Arten Copaïfera in Südamerika enthält ein flüchtiges Oel Copaïvaöl $C_{10}H_8$, ein indifferentes und das mit den Säuren des Colophoniums polymere Harz, die Copaivasäure.

Hartharze.

Fichtenharz ist, wie schon erwähnt, Colophonium, und macht mit Terpentinöl den Terpentin aus, durch dessen Austrocknen es sich bildet. Wird der Terpentin mit Wasser nicht bis zu Ende abdestillirt, so bleibt das gewöhnliche Pech zurück, das im reinen Zustand Burgunder-Pech genannt wird. Das schwarze Pech ist ein Gemeng von Theer und Harz. Die Produkte der trocknen Destillation des Fichtenharzes sind unter anderen gewöhnlich vorkommenden: Retinaphta $C_{14}H_8$, Retinyl $C_{18}H_{12}$, Retinol $C_{12}H_6$ dem Benzol, und Retistirén $C_{20}H_8$ dem Naphtalin isomer.

Gummilack fließt durch den Stich der Coccus laccae (einer Schildlausart) in die noch weichen Pflanzentheile einiger Ficus- Croton- und Mimosaarten Ostindiens aus und kommt in den Handel als Stocklack, wenn er noch sehr gefärbt ist und an den Zweigen und Blättern anhängt, als Körnerlack, wenn er von den Holztheilen abgelesen und seines Farbstoffs beraubt ist, und als Tafellack oder Schellack, wenn das in leinenen Säcken er-

wärmte Harz darin ausgepreßt wird. Die Bestandtheile aller drei sind 5 Harze, Wachs, Fette, Farbstoff. Der Schellack ist eine gelbbraune Masse, die durch Chlor gebleicht werden kann. Er dient hauptsächlich zur Bereitung von Siegellack, zu welchem Zweck er mit Terpentin und Mineralfarben zusammengeschmolzen wird, ferner zur Tischlerpolitur u. s. w.

Fester Storax kommt in zwei Sorten vor, einer reineren und einer mit Sägespähnen untermischten.

Benzoë von Styrax benzoïn der Sundainseln, riecht vanilleähnlich und enthält außer drei verschiedenen Harzen ein flüchtiges Oel und Benzoësäure, gibt als Produkte der Oxydation Benzoësäure und Bittermandelöl, und bei der trocknen Destillation Benzoësäure, ölbildendes Gas und Phenol.

Mastix aus Pistacia lentiscus in Griechenland, gelbliche Körner, welche aus zwei Harzen bestehen.

Copal aus Rhus copalinum in Westindien und Hymenaea-Arten auf Madagaskar enthält fünf Harze und dient zur Anfertigung von guten harten Lacken.

Wir erwähnen noch als hierher gehörig Elemiharz, Dammar, Guajak, Sandarach, Drachenblut, Jalappen- und Rhabarberharz, Lactucon, Anime und Maynasharz.

Gummi- oder Schleimharze.

Die Gummiharze sind eingetrocknete Säfte verschiedener Pflanzen, welche meistens neben Harzen Gummi, fette und ätherische Oele und verschiedenartige Extractivstoffe, die der betreffenden Pflanze eigenthümlich sind, enthalten. Mit Wasser angerührt, geben sie Emulsionen. Zu ihnen sind zu zählen: Gummi-Gutt, Ammoniakgummi, Galbanum, Asafoetida, Weihrauch, Myrrhe, Ladanum u. s. w.

Fossile Harze.

Asphalt (Judenpech) ist ein glänzend schwarzes Harz, das aus einem nur in Alkohol und einem nur in Aether löslichen Theil besteht und im aufgeschwemmten Land auf der Insel Trinidad, in Frankreich, Neapel, der Schweiz u. s. w. und auf dem Wasser des todten Meers schwimmend gefunden wird. Er wird, mit Kalk und Sand gemischt, zur Ersetzung der Dachziegel und der Stein- und Holzpflasterung an vielen Orten mit Vortheil verwendet.

Bernstein (Agtstein, Elektron) ist das Produkt einer nicht mehr existirenden Pflanzenart, wofür sein Vorkommen in Braunkohlenlagern Ostpreußens, Frankreichs u. s. w. und das in ihm so häufige Auftreten von eingeschlossenen Pflanzenresten, Insekten und Wassertropfen spricht. Zumeist wird er an der preußischen Ostseeküste gefunden. Er ist gelb, durchsichtig bis weißlich und undurchsichtig, und verbrennt unter Verbreitung eines angenehmen Geruchs. Er besteht aus zwei Harzen, einem flüchtigen Oel, aus Bernsteinsäure und einem ganz unlöslichen Stoff, der Bernsteinbitumen genannt worden ist.

Andere fossile Harze, wie Guyaquillit, Berengelit, Fichtelit, Elaterit, Hartit, Idrialin, Ozokerit, Retinit, Scheererit sind von untergeordnetem Interesse.

Anhang: Kautschuk und Gutta-Percha.

Das Kautschuk (Federharz) ist in dem Milchsafte enthalten, welcher aus den in Siphonia elastica in Guiana, in Urceola elastica auf Java und Sumatra, in Vahea gummifera auf Madagaskar, in Ficus Indica u. s. w. gemachten Einschnitten ausfließt. Aus diesem klebrigen Saft, welcher Eiweiß, einen stickstoffhaltigen Bitterstoff, eine in Alkohol unlösliche Substanz, 56% Wasser, eine freie Säure und Spuren von Wachs enthält und einen säuerlichen, fauligen Geruch hat, scheidet sich das Kautschuk in der Ruhe wie ein Rahm ab; erhitzt oder mit Alkohol versetzt tritt durch den Albumingehalt Coagulation ein. Im Handel ist dieser merkwürdige Körper entweder in diesem flüssigen Zustand, oder in Flaschenform oder in Gestalt von Tafeln (Gummispeck) zu beziehen. Die Flaschenform wird ihm dadurch ertheilt, daß man von Lehm gefertigte Formen in dünnen, bald auftrocknenden Schichten damit überzieht und, nachdem diese Hülle die beabsichtigte Stärke erreicht hat, die Form zerbricht oder durch Aufweichen in Wasser entfernt. Das reine Kautschuk besteht aus C_8H_7 und ist in dünnen Schichten durchsichtig und farblos, hat ein spec. Gew. von 0,925, ist außerordentlich elastisch, erweicht beim Erwärmen und wird klebrig; in der Kälte ist es hart und wenig biegsam; im weichen Zustande haften frische mit einer scharfen Scheere erzeugte Schnittflächen vollständig luftdicht aneinander, aus welchem Grunde es, und auch weil es durch Alkohol, verdünnte Säuren, Chlor, Salzsäuregas und Alkalien nicht angegriffen wird, in den chemischen Laboratorien als ein höchst schätzbares Verbindungsmittel von Gasleitungsröhren und dergl. dient. Es schmilzt bei ungefähr 200° zu einer schwarzen dickfließenden, nicht wieder fest werdenden Masse, brennt, entzündet sich mit stark rußender Flamme unter Verbreitung eines eigenthümlichen, nicht angenehmen Geruchs und liefert bei der trocknen Destillation ein Oel (Kautschuköl), das aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen: Kautschén, Hevén, Kautschin u. s. w., die das Kautschuk selbst vorzugsweise gut auflösen, wozu man aber auch Steinkohlenöl, reinen Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nehmen kann; minder gute Lösungsmittel sind einige der flüchtigen Oele, wie Terpentinöl, Copaïvaöl u. a. m. Nach dem Abdunsten der flüchtigen Lösungsmittel bleibt das Kautschuk unverändert zurück. Es wird zur Fabrikation wasserdichter Stoffe, von Platten, Röhren, chirurgischen Bandagen, und sehr vielen andern Gegenständen gebraucht und namentlich als sogenanntes vulkanisirtes Kautschuk zu allerlei nützlichen Dingen verarbeitet. Dieses ist nämlich eine Art von cämentirtem Kautschuk, erhalten durch längeres Eintauchen desselben in ein Bad von geschmolzenem Schwefel, Schwefelkohlenstoff oder Chlorschwefel, wodurch Schwefel aufgenommen wird. Dieses Präparat zeichnet sich durch seine fast

absolute Elasticität, durch seine Unlöslichkeit in den Lösungsmitteln des Kautschuks und durch das Beibehalten seines weichen Zustands in der Kälte aus. Da es nicht in der Wärme klebrig wird und auch nicht durch aufgelöstes reines Kautschuk verbunden werden kann, so vulkanisirt man die Gegenstände erst, wenn sie aus gewöhnlichem Kautschuk ganz fertig zubereitet sind.

Gutta Percha (Gutta tuban, Gummi Gettania) ist in dem Milchsaft von Isonandra Gutta auf Singapore, Malakka und Borneo enthalten und zeigt mit dem Kautschuk gleiche Zusammensetzung und ziemlich übereinstimmende Eigenschaften. Sie erweicht aber schon bei 60° und läßt sich bei 70° beliebig in Formen bringen, welche sie nach dem Erkalten beibehält. Im reinen Zustand ist sie beinahe weiß und durchsichtig, gewöhnlich aber braun und in dünnen Schichten nur durchscheinend; ihr spec. Gew. ist 0,979; sie ist sehr wenig elastisch und bei gewöhnlicher Temperatur hart und besonders fest.

Als Auflösungsmittel dienen so ziemlich dieselben, wie für das Kautschuk; in Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien ist es ebenfalls unveränderlich. — Es findet eine sehr große Anwendung, namentlich zu Treibriemen, Röhren, Sohlen, Gutta-Percha-Papier (als Ersatz für Gummiplatten und Thierblasen) zur Darstellung gepreßter Gegenstände, Matrizen u. s. w.

Säuren.

Unter organischen Säuren versteht man diejenigen Verbindungen, welche, ein zusammengesetztes Radikal einschließend, saure Eigenschaften besitzen, und mit Basen sich ebenso wie die anorganischen Säuren zu Salzen vereinigen, die meist krystallisirbar sind. Ein Theil der organischen Säuren kommt in der Natur fertig gebildet vor, und zwar entweder in weiterer Verbreitung, oder nur in einzelnen organisirten Individuen; ein anderer und das der größte Theil, ist erst durch die Kunst hervorgebracht worden. Sie sind weniger liquid als krystallisirbar, meist in Wasser auflöslich und in der Wärme nur zum Theil unzersetzt flüchtig. Hinsichtlich ihrer Verbindungsverhältnisse gilt ganz das bei den unorganischen Säuren gesagte. Die nicht an Basen gebundenen, freien Säuren enthalten immer basisches Wasser, das wohl unter Umständen bei einigen ohne Ersetzung austreten kann, allein es haben alsdann diese wasserfreien Verbindungen, die sogen. Anhydride, ihre eigentliche Säureeigenschaften eingebüßt, die sie erst durch Aufnahme des Wassergehalts wieder erlangen. Diejenigen Produkte einer höheren Temperatur, welche sich noch als wirkliche Säuren zu erkennen geben, sind Körper anderer Zusammensetzung als das angewendete Material, wie z. B. die Akonitsäure aus der Citronensäure hervorgeht.

Wenige organische Säuren sind sauerstofffrei und die Zahl der stickstoffhaltigen ist nicht gering. Gewöhnlich bezeichnet man sie durch die ausgeschrie-

bene Formel, die häufiger vorkommenden aber auch durch ein Symbol aus einem oder mehreren Anfangsbuchstaben ihres lateinischen Namens gebildet, darüber ein Minuszeichen (elektro-negativ) oder auch so viel Punkte gesetzt zu werden pflegen, als die wasserfreie Säure Sauerstoffatome enthält. So z. B. für Weinsäure $\overline{T}$, für Essigsäure $\dot{A}c$ u. s. w.

Chlor, Brom und Salpetersäure wirken in vielen Fällen der Art auf die organischen Säuren ein, daß der Wasserstoff zu einem oder zu mehreren Aequivalenten durch Cl, Br, NO_4 substituirt wird, ohne daß dadurch die sauren Eigenschaften der Verbindung wesentlich verändert würden.

H. Davy hatte die Ansicht aufgestellt, daß alle wasserhaltigen Säuren Wasserstoffsäuren seien, Verbindungen eines zusammengesetzten Radikals mit Wasserstoff, welcher die Aufgabe habe, bei der Erzeugung von Salzen Metall an seine Stelle treten zu lassen und, mit dem Sauerstoff des Metalloxyds zu Wasser vereinigt, aus der Verbindung auszuscheiden. Hiernach wäre z. B. $HO + SO_3 = H + SO_4$ Sulfanwasserstoff und $KO + SO_3 = K + SO_4$ Sulfankalium, und es fiele die Unterscheidung zwischen Amphid- und Haloïdsalzen ganz fort. Diese Ansicht Davy's hat Liebig auch auf die organischen Säuren übertragen, indem er auch sie als Wasserstoffsäuren, als Verbindungen zusammengesetzter sauerstoffhaltiger Radikale mit ein, zwei oder drei Aequivalenten Wasserstoff betrachtet, der in den Salzen ganz oder zum Theil durch Metall vertreten werde. Hiernach hängt die Sättigungscapacität der Säure allein von ihrem außerhalb dieses Radikals anwesenden Wasserstoffgehalte ab.

Die Davy'sche Theorie verlangt für die drei verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure (Seite 107) drei verschiedene Radikale, nämlich $H_3 + PO_8$ für $3\,HO + PO_5$, ferner $H_2 + PO_7$ für $2\,HO + PO_5$ und $H + PO_6$ für $HO + PO_5$. Indem nun manche organischen Säuren in ihren Verbindungsverhältnissen mit unorganischen Basen die Phosphorsäure nachzuahmen scheinen, erkennt Liebig die Fähigkeit, sich wie jene mit ein, zwei oder drei Aequivalenten Basis verbinden zu können, auch den organischen Säuren zu und theilt sie daher ein in ein-, zwei- und dreibasische, je nachdem in ihren Salzen ein, zwei oder drei Aequivalente H durch Metall vertreten werden können. Diese Ansicht wird noch dadurch unterstützt, daß gewisse Säuren in höherer Temperatur eine solche Menge von Wasser entlassen, daß diese nicht in Aequivalenten ausgedrückt werden könnte, wenn man das Atomgewicht der Säure nicht verdoppeln oder verdreifachen wollte; daß ferner einige organische Säuren gern saure Salze oder auch solche erzeugen, in welchen zwei verschiedene Basen mit einer Säure zu einer neutralen Verbindung zusammengetreten sind.

Die einbasischen Säuren sind die am häufigsten vorkommenden; zu ihnen gehören alle ohne Zersetzung flüchtigen Säuren, welche mit Baryt oder Kalk der trockenen Destillation unterworfen neben $2\,CO_2$ entweder Kohlenwasserstoffe oder sauerstoffhaltige Produkte liefern, welche zum Theil homolog unter einander sind (Ketone). Die zweibasischen Säuren, wohin z. B.

Weinsäure, Aepfelsäure, Zuckersäure gehören, enthalten nicht unter 8 Aeq. Sauerstoff und gehen, bei Luftaschluß allein oder mit alkalischen Erden erhitzt, unter Ausgabe von 2 CO_2 in einbasische Säuren, oder von 4 CO_2 in ähnliche Produkte über, wie sie die vorhergehende Klasse von Säuren entstehen läßt. Die dreibasischen Säuren, zu denen Citronensäure, Akonitsäure, Mekonsäure gehören, enthalten mindestens 12 Aeq. Sauerstoff und geben, unter denselben Verhältnissen trocken destillirt, 2 CO_2 und eine zweibasische, oder 3 CO_2 und eine einbasische Säure über.

Es ist schon Seite 340 derjenigen Verbindungen und ihres allgemeinen Charakters gedacht worden, welche man unter dem Titel „gepaarte Verbindungen" begreift. Sie kommen ganz besonders unter den organischen Säuren vor, indem entweder, wie bei den Paarungen der Essigsäure und Ameisensäure beide Theile organischer Abkunft sind, oder nur der eine von ihnen, wie dies bei den gepaarten Schwefelsäuren und Salpetersäuren der Fall ist. Daß die Säuren der Seite 407 aufgeführten Reihe $C_n H_{n-1} O_3 . HO$ sich als gepaarte Oxalsäuren betrachten lassen, ist ebenfalls a. a. O. (Seite 408) erwähnt worden.

In dem Folgenden sollen nicht alle noch fehlenden Säuren, die überhaupt bei den enggesteckten Grenzen dieses Abschnitts Erwähnung finden können, besprochen werden, sondern es werden noch einige übrig bleiben, die bei denjenigen Körpern, aus denen sie darstellbar sind, ihre Stelle finden mögen. Man kann die organischen Säuren eintheilen 1) in solche, die nur Kohlenstoff und Sauerstoff, 2) in solche, die auch Wasserstoff und 3) in solche, die Stickstoff enthalten. Die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden hat man auch wohl in flüchtige und in nicht flüchtige, oder bei höherer Temperatur sich zerlegende Säuren gespalten und sich in neuerer Zeit bemüht, Gruppen von Säuren zusammenzustellen, welche, in ihrer Zusammensetzung einer allgemeinen Formel folgend, häufig auch untereinander sehr enge gegenseitige Beziehungen verrathen. Der Art ist die schon oft erwähnte und größte Reihe der sogen. fetten Säuren.

Säuren des Kohlenstoffs.

Von dem Kohlenstoff sind nicht weniger als sieben Verhältnisse bekannt, in denen er sich mit Sauerstoff verbindet; es sind: die Honigsteinsäure oder Mellithsäure C_4O_3, die Krokonsäure C_5O_4, das Kohlenoxyd CO, die Mesoxalsäure C_3O_4, die Oxalsäure C_2O_3, die Rhodizonsäure C_3O_5 (?) und die Kohlensäure CO_2. Die sauerstoffreichste dieser Verbindungen, die Kohlensäure, ist merkwürdiger Weise die schwächste unter ihnen und das indifferente Oxyd wird von den niedrigeren Oxydationsstufen an chemischer Verbindungskraft übertroffen. Diese ohne alle Analogie dastehende Erscheinung hat man so zu erklären versucht, daß man für die übrigen angeführten Verbindungen die Existenz eines besondern Radikals Oxalyl C_2O_2 angenommen hat, für welches jedoch noch wenig unterstützende Gründe beige-

bracht werden konnten. Kohlenoxyd und Kohlensäure sind schon in dem unorganischen Theile bei dem Kohlenstoff abgehandelt.

Die Oxalsäure (Kleesäure) $HO, C_2O_3 + 2\,HO$, Symbol $\bar{O}$, gehört zu denjenigen Körpern, welche den Uebergang von den anorganischen zu den organischen vermitteln, da sie sowohl als ein Nebenprodukt auf einander einwirkender anorganischer Körper entsteht, wie bei der Darstellung des Kaliums, als auch als ein sehr gewöhnlicher Abkömmling vieler stickstofffreier, organischer Materien unter dem Einfluß verdünnter heißer Salpetersäure oder schmelzenden Kalihydrats, in letzterem Falle neben freiem Wasserstoffgas, auftritt. Auch ist sie ein Zersetzungsprodukt der Harnsäure mit Wasser und Ammoniak. In der Natur findet sich die Säure ziemlich verbreitet, und vorzugsweise in den verschiedenen Oxalis- und Rumex-Arten an Kali, in Rheum- und vielen Flechtenarten, sowie im Harn und in manchen Harnsedimenten an Kalk gebunden, mit Eisenoxyd im Mineralreich als Humboldtit und frei in Cicer arietinum. — Die gewöhnliche Darstellung der Oxalsäure ist die, daß man Zucker oder Stärke mit 5 bis 6 Th. nicht zu concentrirter Salpetersäure digerirt, wobei CO_2 und NO_3 entweichen, und die Flüssigkeit bis zur Krystallisation eindampft und umkrystallisirt. Auch stellt man sie aus dem sauren oxalsauren Kali (Kleesalz) dar durch Fällen seiner Lösung mit $PbO + \bar{A}c$ und Zersetzen des gebildeten oxalsauren Bleioxyds mit verdünnter Schwefelsäure. — Die Oxalsäure ist im wasserfreien Zustande unbekannt; krystallisirt enthält sie beim Erhitzen 3 Aeq. Wasser, von dem sie bis auf 100°, bei welcher Temperatur sie schmilzt, wie auch an der Luft zwei Aeq. verliert (verwittert) und zu einem weißen Pulver zerfällt, das zwischen 150 und 160° unzersetzt sublimirt, in noch höherer Temperatur aber in CO, CO_2 Ameisensäure und Wasser zerfällt. Das dritte Wasseratom läßt sich nur gegen Basen auswechseln; wird es ihr mit Gewalt entzogen, wie durch rauchende Schwefelsäure, so spaltet sie sich ebenfalls in CO_2 und in CO. Sie ist die stärkste unter den organischen Säuren, farblos, durchsichtig und in Wasser wie in Alkohol auflöslich. In den neutralen Salzen der Oxalsäure verhält sich der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure, wie 1 : 3, in den allein leichter auflöslichen neutralen, sauren und zweifach sauren Alkalien aber wie 1 : 3, 1 : 6 und 1 : 12. Die Schwerlöslichkeit des Kalksalzes wird zu ihrer Nachweisung benutzt, und umgekehrt, wobei man nur die Gegenwart freier Säure vermeidet. Beim Glühen der Metallsalze erhält man CO_2 und Metall, wenn dessen Oxyd ein leicht reduzirbares ist, CO_2 und CO, wenn die Basis ihren Sauerstoff nicht abgibt, und die Salze der Alkalien gehen unter Ausgabe von CO in kohlensaure Verbindungen über. Charakteristisch für die Oxalsäure ist es hierbei, daß, wenn die Säure rein ist, keine Schwärzung (Verkohlung) eintritt. Aus einer Goldlösung schlagen die oxalsauren Salze schon beim Erhitzen das Gold nieder.

Von den Salzen selbst sollen nur angeführt werden:

Das saure oxalsaure Kali $KO \cdot 2\,C_2O_3 + 3\,HO$, welches im Schwarz-

wald und in der Schweiz durch Auspressen des zerstampften Krauts von Rumex acetosella und Eindampfen des mit Thon oder Eiweiß geklärten Safts bis zur Krystallisation. Zuweilen ist es von dem vierfach sauren Salze begleitet.

Die oxalsaure Kalkerde $CaO . C_2O_3 + 2\ HO$ ist in Wasser fast ganz unlöslich und bedarf sogar viel freier Säure zu ihrer Lösung. Vorzügliches Trennungsmittel von der Magnesia, wenn zugleich ein Ammoniaksalz zugegen ist, womit die Magnesia auflösliche Doppelsalze zu bilden das Bestreben hat. Die Oxalsäure kann sogar der Schwefelsäure in den Gypsauflösungen den Kalk entziehen.

Das neutrale oxalsaure Ammoniak $NH_4O . C_2O_3 + HO$ entsteht durch Sättigen der Säure mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak und liefert bei Erhitzen Oxamid $C_2NH_2O_2$, einen weißen, pulverförmigen, in Wasser fast unlöslichen Körper, welcher beim Erwärmen mit Wasser oder concentrirter Kalilösung bis auf 120° wieder das ursprüngliche Salz entstehen läßt.

Das saure oxalsaure Ammoniak $NH_4O . 2\ O_2O_3 + 2\ HO$ bildet sich durch Neutralisation der halben Menge der Säure und Vermischen beider Hälften und gibt bis zu einer Temperatur von 220°—230° erhitzt, Oxaminsäure $C_4H_2O_5 + HO$, eine mit Oxamid gepaarte Oxalsäure, welche mit Wasser aus dem Rückstande aufgelöst und über Schwefelsäure wieder von demselben befreit werden kann. Farbloses, etwas sauer schmeckendes Pulver, aus welchem sich beim Kochen mit Wasser wieder saures oxalsaures Ammoniak bildet.

Die Mesoxalsäure $C_3O_4 + 2\ HO$ bildet sich beim Kochen der Lösungen der alloxansauren Salze und ist aus dem Barytsalz $BaO . C_3O_4 + HO$ oder aus dem Bleisalz $2\ PbO . C_3O_4$ dargestellt eine krystallisirbare, leicht auflösliche, sehr saure Substanz.

Die Honigsteinsäure oder Mellithsäure $C_4O_3 . HO$ kommt, an Thonerde gebunden, in dem zu Artern in Thüringen in einem Braunkohlenlager sich findenden Honigstein vor. Die auf etwas weitläufigem Wege krystallisirt erhaltene Säure ist in Wasser und Alkohol leicht auflöslich, schmeckt scharf sauer, zersetzt sich bei 300° noch nicht und verbrennt entzündet mit rußender Flamme unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs. Siedende Schwefelsäure löst sie ohne Zersetzung auf und heiße rauchende Salpetersäure ist gänzlich ohne Wirkung auf sie. Wird das mellithsaure Ammoniak bis auf 150° erhitzt, so entweichen viel Ammoniak und Wasser und der Rückstand besteht aus zwei stickstoffhaltigen Körpern, dem in Wasser unlöslichen Paramid C_8NHO_4, einer weißen geruch- und geschmacklosen, nur in heißer Schwefelsäure auflöslichen Substanz, und dem in Wasser löslichen sauren euchronsauren Ammoniak, aus welchem auf Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure sich die Euchronsäure $2\ HO + C_{12}NO_6$ als ein weißes krystallinisches

Pulver absetzt, welches in Wasser schwer auflöslich ist und stark sauer schmeckt. Stellt man in die Auflösung einen Zinkstreifen, so schlägt sich die Säure mit schön blauer Farbe auf demselben nieder und kann mittelst Salzsäure davon getrennt werden. Mit Alkohol wird diese Säure purpurroth und entfärbt sich endlich an der Luft.

Die Rhodizonsäure $C_3O_5 . HO$? entsteht, wenn Kalium in einem Strom von getrocknetem Kohlenoxydgas erhitzt wird, wobei es dieses reichlich absorbirt, zunächst eine grüne, endlich eine schwarze Farbe annimmt und sich in Wasser mit rother Farbe auflöst. Diese Lösung ist rhodizonsaures Kali, welches auch als Nebenprodukt bei der Kaliumbereitung erhalten wird. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung zerlegt sie sich in freies Kali, oxalsaures Kali und in das Kalisalz

der Krokonsäure $C_5O_4 . HO$, das beim Abdampfen in langen, glänzenden, gelben Nadeln erhalten wird. Durch Kieselfluorwasserstoffsäure oder schwefelsäurehaltigen Alkohol kann man das Kali von der Säure trennen.

Säuren aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Die allgemeinen Formeln, denen die meisten und wichtigsten Säuren dieser Klasse folgen, sind:

$C_nH_{n-1}O_3 + HO$ $\quad$ $C_nH_{n-3}O_3 + HO$

$C_nH_{n-1}O_5 + HO$ $\quad$ $C_nH_{n-7}O + HO$

$C_nH_{n-2}O_3 + HO$ $\quad$ $C_nH_{n-9}O_3 + HO$

$C_nH_{n-2}O_4 + HO$ $\quad$ $C_nH_{n-9}O_5 + HO$

$C_nH_{n-2}O_5 + HO$ $\quad$ $C_nH_{n-11}O_3$ oder $O_5 + HO$

Die erste Säuregruppe, die des Ausdrucks $C_nH_{n-1}O_3 + HO$, ist die schon mehrfach erwähnte und bei den Fetten S. 407 beschriebene Reihe, die deßhalb hier nicht weiter besprochen wird. Mit ihr im Zusammenhange steht vielleicht diejenige Gruppe, welche sich nur durch einen Mehrgehalt von 2 Aeq. Sauerstoff unterscheidet, also die

Säuren der Formel $C_nH_{n-1}O_5 + HO$,

wohin die Glycolsäure $C_4H_3O_5 + HO$ (s. später)
die Milchsäure $C_6H_5O_5 + HO$
und die Leucinsäure $C_{12}H_{11}O_5 + HO$ (s. später)
bis jetzt gehören.

Die Milchsäure $C_6H_5O_5 . HO$, Symb. $\overline{La}$, kommt in der Nux vomica, einer Strychnosart, ferner in der sauren Milch, in der Fleischflüssigkeit, im Magensaft, im Schweiß, bei manchen pathologischen Zuständen im Harn,

bei der Zersetzung des Alanins mit salpetriger Säure, bei der Gährung der Kohlenhydrate in reichlicher Menge, bei Fäulnißprocessen wie des Emulsins, im Sauerkraut in der sauren Lohbrüh, in den sauren Gurken u. s. w. vor. — Eine gute Ausbeute an Milchsäure wird erhalten, wenn man 6 Th. Rohrzucker und etwas Weinsäure in 26 Th. siedendem Wasser auflöst und ein paar Tage sich selbst überläßt, wodurch sich Traubenzucker bildet; hierauf setzt man etwa $\frac{1}{18}$ alten Käse, 3 Th. geschlemmte Kreide und 8 Th. saure Milch hinzu, läßt das Ganze an einem warmen Orte stehen, rührt zuweilen um, filtrirt die nach 8 bis 10 Tagen zu einem dicken Brei von milchsaurem Kalk gewordene Masse, nachdem sie zuvor mit 20 Th. Wasser und noch etwas Aetzkalk versetzt worden ist und dampft bis zur Syrupconsistenz ein, worauf sich der milchsaure Kalk in krystallinischen Körnern abscheidet. Dieses Salz wird durch Schwefelsäure zerlegt, die von dem entstandenen Gyps abfiltrirte Milchsäure mit Zinkoxyd gesättigt, und das schwer lösliche Zinksalz nach seiner Auflösung in siedendem Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt. — Die durch Abdampfen concentrirte Milchsäure ist eine syrupdicke farblose Flüssigkeit, geruchlos und von stark saurem Geschmack, von 1,215 spec. Gew., in Wasser, Alkohol und Aether auflöslich; sie treibt in der Wärme die Essigsäure und sogar auch die Salzsäure aus Chlorcalcium und Chlormagnesium aus, gibt bei 130° ihren Wassergehalt ab, wird zu Anhydrid, und nimmt ihn mit Wasser in Berührung allmälig wieder auf. Als zweibasische Säure betrachtet ist die Formel der Milchsäure = $2\,HO\,.\,C_{12}H_{10}O_{10}$, als eine gepaarte Verbindung von Ameisensäure mit Aldehyd angesehen = $HO\,.\,C_2HO_3 \frown C_4H_4O_2$. Die aus der Muskelflüssigkeit dargestellte Säure zeigt in ihren Salzen Eigenschaften, welche von denen verschieden sind, die an den Salzen wahrgenommen werden, welche die aus Zucker abgeleitete Säure enthalten. Bis auf 260° erhitzt, zerfällt die wasserfreie Milchsäure in Milchsäurehydrat, Aldehyd, Kohlenoxyd, Wasser, Citraconsäure und Lactid $C_6H_4O_4$, einen krystallisirenden, in kaltem Alkohol unlöslichen Körper, welcher mit Ammoniakgas Lactamid $C_6H_7NO_4$, isomer mit Alanin, erzeugt. Durch Ferment (Käse) untergeht die schon durch einen Gährungsvorgang sich bildende Milchsäure einem neuen Gährungsprozeß, dessen Hauptprodukt Buttersäure ist. Die Säure tritt mit Basen zu neutralen und sauren Salzen zusammen.

Säuren der Formel $C_nH_{n-2}O_3 + HO$.

Die zu dieser Reihe gehörenden Säuren sind alle, obwohl einige von ihnen auf verschiedene Weise entstehen können, Oxydationsprodukte von Fetten. Sie sind viel weniger flüchtig, als die gleichzeitig mit ihnen auftretenden und abdestillirenden fetten Säuren der ersten Gruppe; krystallisiren, schmecken sauer und sind in Wasser, Alkohol und Aether auflöslich. Es dürfte zu beachten sein, daß sich diese Säuren durch den Mindergehalt von nur 1 Aeq. Wasserstoff von der großen Reihe der fetten Säure (erste Gruppe) unterscheiden. Es gehören hierher:

Bernsteinsäure .	$HO . C_4H_2O_3$;
Lipinsäure . .	$HO . C_5H_3O_3$;
Brenzweinsäure .	$HO . C_5H_3O_3$;
Adipinsäure . . .	$HO . C_6H_4O_3$;
Pimelinsäure . .	$HO . C_7H_5O_3$;
Korksäure . . .	$HO . C_8H_6O_3$;
Fettsäure . . .	$HO . C_{10}H_8O_3$.

Die Bernsteinsäure $C_4H_2O_3 . HO$ oder zweibasisch $C_8H_4O_6 . 2 HO$, Symb. $\overline{Su}$, kommt vor im Bernstein (S. 474), im Terpentin, und bildet sich bei der Oxydation der Stearinsäure, Margarinsäure, Buttersäure, Oelsäure des Wachses, Wallraths durch Salpetersäure, sodann durch einen Gährungsprozeß der Kalksalze der Aepfelsäure, Fumarsäure, Maleïnsäure, Akonitsäure, Asparaginsäure und des Asparagins. — Man stellt die Säure dar durch trockne Destillation des Bernsteins, den man zweckmäßig zuvor mit etwas Schwefelsäure erhitzt hat, aus einer eisernen Retorte. Hierbei sublimirt die Bernsteinsäure zum Theil und setzt sich im Hals der Retorte ab, theils ist sie in der übergehenden, gelbliche Essigsäure enthaltenden Flüssigkeit aufgelöst. Man hebt nun das oben aufschwimmende flüchtige Oel ab und digerirt die Flüssigkeit mit Salpetersäure bis zur Entfärbung, worauf sie der Krystallisation überlassen wird. Auch ist die Säure mit Vortheil darzustellen, wenn man äpfelsauren Kalk mit Wasser und altem Käse bei passender Temperatur der Gährung überläßt, und die hierbei sich bildenden Kalksalze der Bernsteinsäure und Kohlensäure mit Schwefelsäure zerlegt und zur Krystallisation eindampft. Farb- und geruchlose, schwach sauer schmeckende Krystalle, welche sich in kaltem Wasser schwer, leichter in kochendem Wasser und in Alkohol auflösen, unzersetzt flüchtig sind, bei 180° schmelzen und bei 235° sieden. Durch wiederholte Sublimation kann ihnen der ganze Wassergehalt entzogen werden. Der Dampf der Säure reizt zum Husten. Sie läßt sich entzünden und verbrennt mit blauer Flamme. Schwefelsäure bildet damit eine gepaarte Säure, Chlor und Salpetersäure greifen sie nicht an.

Die Salze der Bernsteinsäure mit Alkalien sind neutral oder sauer und in Wasser auflöslich, die mit den alkalischen Erden sind neutral und schwer auflöslich, die mit Metalloxyden sind neutral oder basisch und löslich bis unlöslich. In den unlöslichen Salzen ist die Säure an dem Sublimat zu erkennen, welches sich beim Erhitzen mit saurem schwefelsaurem Kali in einer Glasröhre bildet. Von der Benzoësäure unterscheidet sie sich leicht dadurch, daß sie in einer ammoniakalischen, Alkohol enthaltenden Chlorbaryumlösung eine Fällung bewirkt, was die Benzoësäure nicht thut. Die auflöslichen Salze der $\overline{Su}$ geben mit Eisenoxydsalzen einen unlöslichen zimmtbraunen Niederschlag, weßhalb man sie sehr gut, gewöhnlich als Ammoniaksalz, zur Scheidung des Eisenoxyds vom Manganoxydul benutzt. Bei der trocknen Destillation des bernsteinsauren Kalks bildet sich Succinon, ein farbloser flüchtiger Körper.

Succinamid $C_8H_8N_2O_4$ ist ein weißer körnig krystallinischer Körper, der sich beim Vereinigen von bernsteinsaurem Aethyloxyd mit seinem doppelten Volum Ammoniakflüssigkeit bildet, mit Kalilösung gekocht unter Ammoniakentwicklung wieder zu Bernsteinsäure wird und beim Erhitzen in Succinimid $C_8H_5NO_4$ und 4 HO übergeht, welches auch entsteht, wenn das Ammoniaksalz für sich erhitzt wird. Weißer, in Wasser und Alkohol löslicher krystallisirender Körper.

Die andern zu dieser Reihe gehörigen Säuren sind bei den Fetten schon (S. 412) beschrieben worden.

Säuren der Formel $C_nH_{n-2}O_4 + HO$.

Aepfelsäure $C_4H_2O_4 + HO$ oder $C_8H_4O_8 + 2\,HO$, Symb. $\overline{Ma}$, kommt in dem Pflanzenreich sehr häufig frei und an Kali oder Kalk gebunden neben andern Pflanzensäuren vor. Sie ist namentlich in unreifen Früchten, wie in den Aepfeln, Kirschen, Vogelbeeren, Schlehen, Stachel-, Johannis-, Heidel-, Erd-, Himbeeren u. s. w. enthalten. Man stellt sie gut auf die Weise dar, daß man den Saft der unreifen Vogelbeeren kocht, mit Eiweiß klärt, und so lange eine Lösung von Bleizucker zusetzt, als sich noch ein Niederschlag bildet. Das gebildete äpfelsaure Bleioxyd ist in Wasser auflöslich und kann so von den mit dem Bleioxyd niedergefallenen Substanzen durch Filtration getrennt werden. Das sich beim Erkalten aus der Flüssigkeit in Krystallblättchen ausscheidende äpfelsaure Salz wird durch Schwefelwasserstoff oder durch Schwefelsäure zersetzt, die Säure von neuem an Ammoniak gebunden, die Verbindung umkrystallisirt, die Aepfelsäure wieder durch essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen, dann wieder mit Schwefelwasserstoff zerlegt und endlich abgedampft. Die Aepfelsäure ist nur schwer in blumenkohlartigen Krystallgruppen zu erhalten; sie zieht die Feuchtigkeit der Luft an und zerfließt, schmeckt stark sauer, ist in Wasser und Alkohol auflöslich, schmilzt bei 83°, geht bei 150° durch Abgabe von einem Aeq. Wasser in Fumarsäure und bei 176° in die der Fumarsäure isomere Maleïnsäure über. — Als zweibasische Säure betrachtet kommt der Aepfelsäure die Formel $2\,HO\,.\,C_8H_4O_8$ zu. Sie bildet mit Basen neutrale und saure Salze. Kalkwasser und eine ammoniakhaltige Lösung von Chlorcalcium erzeugen mit der Säure keinen Niederschlag, wohl aber auf Zusatz von Alkohol. Das äpfelsaure Bleioxyd schmilzt in siedendem Wasser, wie ein Harz. Kohlensaure Salze vermögen die Aepfelsäure nicht zu neutralisiren. Das Asparagin $C_8H_7N_2O_5 + HO$ kann als das Amid der Aepfelsäure angesehen werden. Durch Ferment (Hefe, Käse) bildet sich aus dem Kalksalz Bernsteinsäure neben Kohlensäure und Essigsäure, und bei Anwendung von sehr vielem Ferment unter Wasserstoffentwicklung Kohlensäure, Bernsteinsäure, ein Fermentöl und vorzugsweise Buttersäure.

Die Fumarsäure $C_4HO_3 + HO$ $\overline{Fu}$, (Paramaleïnsäure) wird außer auf dem angegebenen Wege auch aus Fumaria officinalis, Glaucium luteum, Cetraria Islandica u. s. w. dargestellt. Sie krystallisirt in sechsseitigen Blättchen, schmeckt sauer, löst sich schwer in kaltem Wasser, erzeugt mit Basen nur

neutrale Salze und geht auf 176° bis 200° erhitzt in die übersublimirende isomere Maleïnsäure (Masursäure) über, welche auch als eine zweibasische Säure betrachtet wird und dann die Formel 2 HO . $C_8H_2O_6$ hat. Diesen beiden Säuren ist auch die Akonitsäure isomer. Die Maleïnsäure krystallisirt in farblosen Blättern, ist in Wasser leicht löslich, hat einen kratzenden, saueren, unangenehmen Metallgeschmack, schmilzt bei 130° und wird bei 176° zu einem Anhydrid.

Die Citronensäure $C_4H_2O_4 + HO$, also der Aepfelsäure isomer, oder $= C_{12}H_5O_{11} + 3$ HO, Symbol $\overline{Ci}$, findet sich besonders im Citronensaft, aber auch frei in vielen andern Früchten, meist neben Aepfelsäure, in den Stachel-, Johannis- und Erdbeeren, Heidel- und Preißelbeeren, an Kali und Kalk gebunden in Kartoffeln, Zwiebeln u. s. w. Man stellt sie dar, indem man den kochenden, mit Eiweiß geklärten Citronensaft mit Kreide sättigt, und das entstandene Kalksalz durch Schwefelsäure zersetzt und die abfiltrirte saure Flüssigkeit zur Krystallisation eindampft. — Farblose rhombische Prismen von angenehm saurem Geschmack, in Wasser und Alkohol leicht auflöslich, aber unlöslich in Aether. Je nach dem Temperaturgrad, bei welchem die Säure krystallisirt, ist ihr Wassergehalt verschieden; aus der beim Sieden gesättigten Lösung schießt HO . $C_4H_2O_4$ oder (die Citronensäure als dreibasische Säure betrachtet) 4 HO . $C_{12}H_5O_{11}$; bei freiwilliger Verdunstung setzt sich aus der Lösung ab 4 HO . 3 $(C_4H_2O_4) = 5$ HO . $C_{12}H_5O_{11}$ (Liebig), woraus beim Trocknen über 50° der dritte Theil des Wassers fortgeht, so daß HO . $C_4H_2O_4$ oder 3 HO . $C_{12}H_5O_{11}$ (Liebig) übrig bleibt. Die Citronensäure verhindert, wie die Weinsäure, die Fällung der schwachen Basen, sie wird nicht durch Kalkwasser gefällt, auch nicht auf Zusatz von Kalksalzen zu ihrer mit Ammoniak neutralisirten Lösung. Der Niederschlag bildet sich aber sogleich beim Erhitzen, wenn die Lösung nicht sauer ist. Mit Basen bildet sie neutrale, basische und saure Salze; die neutralen geben beim Erhitzen $^1/_3$ Aeq. Wasser ab, das sie bei Gelegenheit wieder aufnehmen, weßhalb man die Säure als eine dreibasische ansieht und ihr den obigen Ausdruck 3 HO . $C_{12}H_5O_{11}$ beilegt.

Merkwürdig sind die Veränderungen, welche die Citronensäure in der Wärme erleidet. Erhitzt man sie nämlich über ihren Schmelzpunkt hinaus bis auf ungefähr 150°, so zersetzt sie sich. In dem Moment, wo in dem Hals der Retorte weiße Dämpfe sichtbar werden, ist die rückständige Masse schwach gelblich gefärbt und besteht aus Citronensäure und Akonitsäure (Equisetsäure) HO . $C_4H_2O_3$, die durch Wasseraufnahme wieder zu $\overline{Ci}$ wird und in der Natur sich in Equisetum fluviatile und in Aconitum Napellus vorfindet. Mit zunehmender Temperatur geht die Zerlegung weiter und es bildet sich neben Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Aceton und andern Produkten Itaconsäure HO . $C_5H_4O_3$ (acide citricique) mit den vorigen isomer.

Säuren der Formel $C_nH_{n-2}O_5 + HO$.

Die Weinsäure $C_4H_2O_5 + HO$ oder $C_8H_4O_{10} + 2\,HO$ (Weinsteinsäure, Tartrylsäure) Symbol T, kommt in der Natur frei in unreifen Weinbeeren, in den Tamarinden, und an die gewöhnlichen Basen gebunden, in den reifen Weinbeeren, in den Maulbeeren, im Krapp, in den Kartoffeln und andern Pflanzenknollen vor und ist ein häufiger Begleiter der Citronen und Aepfelsäure. Man stellt die Säure aus dem Weinstein dar, der durch organische Materien gefärbtes saures, weinsaures Kali ist, das sich bei der Gährung des Mosts an den Wänden der Fässer absetzt, und vermittelst Thierkohle, Eiweiß oder Thon und Umkrystallisiren gereinigt und entfärbt wird. Die Lösung dieses gereinigten Weinsteins — Weinsteinrahms — wird dann mit gepulverter Kreide versetzt, wobei sich unlösliche neutrale weinsaure Kalkerde und lösliches neutrales Kalisalz bilden, von denen das letztere durch Zusatz von Chlorcalcium ebenfalls in die Kalkverbindung übergeführt wird, von welcher dann mit Schwefelsäure die Weinsäure abgeschieden werden kann. Man dampft sie darauf in Bleipfannen zur Krystallisation ein. — Farblose schiefe rhombische Prismen, welche in Folge der ungleichen krystallographischen Beschaffenheit ihrer beiden Enden durch Erwärmen elektropolarisch werden. Die Säure schmeckt scharf sauer, verwittert nicht an der Luft, löst sich leicht in Wasser und lenkt in dieser Lösung (zum Unterschied von der Citronensäure) die Polarisationsebene nach rechts. In Alkohol ist sie nicht so leicht auflöslich. Die wässerige Auflösung ist ein sehr guter Boden für die Schimmelbildung. In Hinsicht der Acidität gehört die Weinsäure zu den stärksten organischen Säuren. Auch sie verändert sich durch die Wärme in interessanter Weise. Bei 170° schmilzt sie, gibt $\frac{1}{4}$ ihres Wassergehalts ab und wird zu Tartralsäure $4\,(C_4H_2O_5) + 3\,HO$ oder $C_{12}H_6O_{15} + 3\,HO$, in dem klaren Syrup, welcher beim längern Erhitzen sich gebildet hat, ist Tartrelsäure $2\,(C_4H_2O_5) + HO$ oder $C_{16}H_8O_{20} + 2\,HO$ enthalten, zuletzt entsteht das Anhydrid der Weinsäure $C_4H_2O_5$ oder $C_{16}H_4O_{20}$. Alle drei Verbindungen gehen beim Zusammentreffen mit Wasser wieder in Weinsäure über; sie sind nicht krystallisirbare, syrupartige Stoffe. Wird die Weinsäure längere Zeit hindurch über 190° erwärmt, so entsteht Brenztraubensäure $C_6H_3O_5$ und später die Pyroweinsäure $C_5H_3O_3$, welche auch bei der Oxydation der Fettsäure mit Salpetersäure entsteht und dann den Namen Lipinsäure führt. Mit Kalihydrat erhitzt, geht die Weinsäure in Oxalsäure und Essigsäure über, weßhalb man sie auch aus diesen bestehend betrachten kann. Durch Hefe wird in den neutralen Alkalisalzen die Buttersäuregährung eingeleitet.

Die Weinsäure hat das Bestreben, mit Basen saure Salze und Doppelsalze und unter diesen auch solche mit verschiedenen Basen zu bilden. Die unlöslichen Salze sind in Kali und Ammoniak auflöslich; in der Hitze zerlegen sie sich unter Ausgabe eines eigenthümlichen charakteristischen Geruchs. Leicht erkennbar ist die Weinsäure durch ihr Verhalten gegen Kali, mit welchem sie

(ist sie nicht in einem gar zu großen Ueberschuß anwesend) saures, schwer auflösliches Salz bildet. Das neutrale Kalisalz ist dagegen leicht löslich. Die Weinsteinsäure hat, wie viele nicht flüchtige organische Säuren und einige indifferente Stoffe, die Fähigkeit, die Fällung der schwachen Basen von der Formel R_2O_3 durch Alkalien zu verhindern.

Die wichtigsten Salze der Weinsäure sind:

Das saure weinsaure Kali oder Weinstein (oben). Schiefe rhombische Säulen, hart zwischen den Zähnen knirschend; wird angewendet in der Färberei als Beizmittel, zur Darstellung anderer weinsaurer Salze, sowie des durch Verpuffen mit Salpeter entstehenden schwarzen und weißen Flusses, beim Blanksieden der Metalle u. s. w.

Weinsaures Kali-Natron (Seignettesalz) $KO, NaO\overline{T} + 8\,HO$ oder $KO, \overline{T} + NaO\overline{T} + 8\,HO$ bildet sich durch Sättigung des Weinsteins mit kohlensaurem Natron. In der Färberei gebraucht.

Weinsaures Kali-Natron mit weinsaurem Borsäure-Kali (Boraxweinstein) $KO, NaO\overline{T} + 2\,(BO_3, KOT)$ darzustellen aus 1 Th. Borax, 3 Th. Weinstein in 20 Th. Wasser gelöst.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali (Brechweinstein) $KO, SbO_3\overline{T}_2O_3 + HO$ oder $KO, SbO_3\overline{T} + HO$ bildet sich beim Kochen von Weinstein mit Antimonoxyd und Wasser, hat einen süßen, metallischen Geschmack und gibt bei 190^0, nachdem schon sein Wassergehalt entwichen, noch 2 HO ab, so daß die Verbindung $KO, SbO_3 + C_8H_2O_8$ übrig bleibt, aus welcher sich indessen durch Wasseraufnahme das ursprüngliche Salz wieder regeneriren kann.

Die Traubensäure (Paratartrylsäure, Vogesische Säure) $C_4H_2O_5 + 2\,HO$, Symbol $\overline{U}$, kommt mit der Weinsäure im Safte der Weintrauben, namentlich in dem Gewächs der Vogesen an Kali gebunden vor und wird aus dem daraus gewonnenen Weinstein dargestellt, indem man durch kohlensaures Natron mit der anwesenden Weinsäure weinsaures Kali-Natron erzeugt, nach dessen Auskrystallisiren die analoge traubensaure Verbindung, welche in der Mutterlauge zurückbleibt, mittelst eines Kalk- oder Bleisalzes zerlegt, die neu entstandene Verbindung aber wiederum durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die Traubensäure ist der Weinsäure isomer und enthält nur 1 Aeq. Wasser mehr als diese, welches beim Erhitzen entweicht. Sie unterscheidet sich von der Weinsäure dadurch, daß sie das polarisirte Licht links dreht, eine Abweichung in der Krystallform erkennen läßt, mit Kalk ein in Salmiak unlösliches Salz bildet und in ihrer Verbindung mit Kali-Natron sehr leicht auflöslich ist. Im Uebrigen stimmt sie fast in jeder Beziehung mit der Weinsäure überein und bildet auch in höherer Temperatur dieselben Pyrosäuren. Die Traubensäure besteht nach neueren Untersuchungen aus zwei verschiedenen Säuren.

Säuren der Formel $C_nH_{n-3}O_3 + HO$.

In der Reihe dieser Säuren ist nur bei einigen diejenige Uebereinstimmung hinsichtlich ihrer Entstehung und Eigenschaften wahrzunehmen, wie wir

sie unter den Gliedern der vorhergehenden Gruppen fast durchgängig beobachtet haben. Sie haben nur durch die gemeinsame Formel Zusammenhang. Auch sind sie von geringerem Interesse und sollen deßhalb hier nur kurz erwähnt werden. Es sind:

Fumarsäure, Maleïnsäure	$C_4 HO_3 + HO$
Acrylsäure	$C_6 H_3 O_3 + HO$
Camphersäure, Angelikasäure	$C_{10} H_7 O_3 + HO$
Damalursäure	$C_{14}H_{11}O_3 + HO$
Campholsäure	$C_{20}H_{17}O_3 + HO$
Damolsäure	$C_{26}H_{23}O_3 + HO$
Oelsäure	$C_{36}H_{33}O_3 + HO$
Döglinsäure	$C_{38}H_{35}O_3 + HO$
Erucasäure	$C_{44}H_{41}O_3 + HO$

Von diesen sind die vier ersten Säuren, sowie die Camphol- und die Oelsäure schon an anderen Orten besprochen worden. Die Angelikasäure ist in der Wurzel von Angelica officinalis und Sumbūl enthalten, krystallisirt in glänzenden Nadeln und ist ganz kürzlich durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ihr Kalisalz wasserfrei dargestellt worden. Die Damalursäure wird aus dem Kuhharn durch Destillation mit Salzsäure gewonnen. Sie ist eine ölige Flüssigkeit, die der Valeriansäure ähnlich riecht. Neben ihr existirt die fast noch ganz unbekannte Damolsäure. Die Döglinsäure kommt in dem Thran von Balaena rostrata vor, ist flüssig und erstarrt noch über 0°. Die Erucasäure ist in dem fetten Oel des schwarzen und weißen Senfs enthalten.

Säuren der Formel $C_nH_{n-7}O + HO$.

Die Phenylsäure $C_{12}H_4O + HO$ (Seite 456).

Die Taurylsäure $C_{14}H_7O + HO$ ist im Ochsenharn gefunden worden und der vorigen Säure sehr ähnlich, hat aber einen höhern Siedepunkt und gibt mit Schwefelsäure eine krystallinisch erstarrende Verbindung, während die der Phenylsäure flüssig bleibt. Die Säure ist dem Anisol isomer.

Säuren der Formel $C_nH_{n-9}O_3 + HO$.

Die Säuren dieser Zusammensetzung stehen in engster Beziehung zu denen der zwei folgenden Gruppen, von welchen die erstere nur 2 Aeq. Sauerstoff mehr enthält, als die in Beziehung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts entsprechenden Glieder dieser Gruppe, und die zweite bei unter einander gleichem Kohlen- und Wasserstoffgehalt in ihren Gliedern selbst um ebenfalls 2 Aeq. Sauerstoff differirt. Man könnte daher geneigt sein, verschiedene Oxyde gemeinsamer Radikale in diesen Säuren anzunehmen. Im Zusammenhange wurden übrigens diese Säuren schon bei den ätherischen Oelen betrachtet; wir führen sie deßhalb hier nur dem Namen nach noch einmal an.

Benzoësäure $C_{14}H_5O_3 + HO$
Toluylsäure $C_{16}H_7O_3 + HO$
Cuminsäure $C_{20}H_{11}O_3 + HO$

Säuren der Formel $C_nH_{n-9}O_5 + HO$.

Salicylsäure $C_{14}H_5O_5 + HO$
Anisylsäure $C_{16}H_7O_5 + HO$

Säuren der Formel $C_nH_{n-11}O_3$ oder $O_5 + HO$.

Zimmtsäure $C_{18}H_7O_3 + HO$
Cumarsäure $C_{18}H_7O_5 + HO$

Die Gerbsäuren oder Gerbstoffe.

Außerordentlich verbreitet finden sich im Pflanzenreich eine Reihe in Wasser, Alkohol und Aether zum Theil auflöslicher, nicht krystallisirender Körper, welche im Allgemeinen darin übereinstimmen, daß sie Lakmuspapier röthen, einen herben, zusammenziehenden aber nicht sauren Geschmack haben und mit thierischer Haut, Leim und Eiweiß Verbindungen hervorbringen, welche diese sonst so leicht veränderlichen Substanzen gegen den Einfluß von Luft und Feuchtigkeit schützen. Sie fällen auch die meisten Metalloxyde und Pflanzenbasen, färben Eisenoxydsalze schwarz oder dunkelgrün, die Eisenoxydulsalze erst nach deren Sauerstoffaufnahme; sie gehen mit Mineralsäuren Verbindungen ein, welche in freier Säure unauflöslich, in Wasser aber auflöslich sind, und verändern sich an der Luft sehr rasch unter Wasser- und Kohlensäurebildung, noch leichter bei Gegenwart von Fermenten (Gährungserregern), Säuren und Alkalien, sowie in höherer Temperatur, indem immer Säuren einfacherer Zusammensetzung daraus hervorgehen, deren Entstehung oft das beste Unterscheidungsmerkmal der einzelnen Gerbsäuren abgibt. Gerbstoffe heißen die hierher gehörigen Körper, weil man den Zustand, in welchen sie die thierische Haut versetzen, indem sie sich damit verbinden, mit „gegerbt" und den darauf abzielenden Prozeß im Großen mit „Gerberei" bezeichnet. Das Produkt der Verbindung ist das Leder. Ihr medizinischer Gebrauch gründet sich auf die nämliche Wirkung, die sie auf die Thiermembran ausüben, indem die dadurch erfolgende Contraction die unnormale Ausscheidungsthätigkeit des Thierkörpers unterdrückt.

Die Gerbsäuren harren noch einer genaueren Untersuchung, von welcher die Entscheidung abhängen wird, in wie weit die Annahme eines gemeinschaftlichen Radikals und eines homologen Verhältnisses unter diesen Stoffen gerechtfertigt ist. Ihre Zusammensetzung ist bis jetzt nur von wenigen bekannt, ihr übereinstimmendes Verhalten aber läßt allerdings vermuthen, daß keine besonders erhebliche Abweichung bei ihrer Constitution statt gefunden hat.

Die im Handel vorkommenden Gerbstoffe werden als Rohmaterial benutzt.

Diese sind namentlich die Galläpfel, welches Auswüchse der Blattstiele der Färbereiche sind, entstanden durch den Stich der Gallwespe, die ihre Eier hinein legt; die Rinde (Eichenlohe) mehrerer Quercusarten; die Knoppern, auf ähnliche Weise, wie die Galläpfel, auf jungen Kelchen der Eicheln von Quercus Aegilops und Austriaca als stachlige, eckige Körper gebildet; der Sumach oder Schmack in den Blättern und Stielen von Rhus Coriaria; Divi-Divi in den Samenschoten von Caesalpinia Coriaria; Bablah in den Schoten einiger Acaciaarten; Catechu in der Rinde von Areca catechu; ferner in den Rinden, Blättern (Thee) und in dem Holz vieler Pflanzengattungen, in den Schalen mancher Früchte (Heidelbeeren, rothe Weinbeere) und in Samen (Linsen), auch in einigen Wurzeln.

In einem sogenannten Scheidetrichter, der in dem Hals einer Flasche mittelst eines Korks befestigt ist, läßt man Galläpfelpulver mit einem wasserhaltigen Aether einige Zeit verschlossen stehen, öffnet dann den Hahn des Apparats und läßt ganz allmälig die Flüssigkeit in das untere Gefäß gelangen, welche sich dort in eine schwerere gelbliche, (eine concentrirte Auflösung von Gerbsäure) und eine obere grünliche (Gallussäure und andere aufgelöste Materien enthaltende) Schicht trennt. Man verdampft dann den unteren Theil im Vacuum über Schwefelsäure.

Die Eichengerbsäure (Gallusgerbsäure, Tannin) ist ihrer Zusammensetzung nach noch nicht sicher bekannt. In ihren Salzen hat der nicht basische Bestandtheil die Zusammensetzung $C_{18}H_5O_9$. Sie ist im trockenen Zustande eine gelblich gefärbte, geruchlose und zusammenziehend schmeckende Masse, die in Wasser, auch in Alkohol löslich, aber schwer auflöslich in Aether ist, auf Zusatz von Kalisalzen coagulirt und außer von den eben erwähnten Stoffen auch durch Gummilösung und Kleister gefällt wird. Thierische Haut entzieht sie ihren Auflösungen vollständig. Die Gerbsäure verbindet sich als Säure mit Basen in mehreren Reihen, aber auch umgekehrt als Basis mit unorganischen Säuren. Die alkalischen Salze sind allein in Wasser leicht auflöslich. An der Luft nimmt die Säure Sauerstoff auf und geht in Kohlensäure und Gallussäure über. Beim Erhitzen über 120° schmilzt sie unter Aufblähen, entläßt Kohlensäure, später ein saures Wasser, endlich sublimirt die Brenz- oder Pyrogallussäure, wodurch die Eichengerbsäure am besten charakterisirt ist; im Rückstand ist die Gallhuminsäure enthalten. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst die Gerbsäure mit gelber Farbe auf; diese Lösung färbt sich beim Erhitzen dunkler, entwickelt schweflige Säure und scheidet auf Zusatz von Wasser einen braunen huminartigen Körper die Gallhumin- oder Melangerbsäure $HO . C_{12}H_3O_3$ ab. Gerbsäurelösung mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht, verwandelt sich in Gallussäure. — Salpetersäure verwandelt im concentrirten Zustande die Gerbsäure sofort in Oxalsäure. — Salzbilder färben die Lösung dunkel und zersetzen nach längerer Einwirkung die Säure gänzlich. Starke Kalilauge führt in der Siedhitze die Gerbsäure in Gallussäure und bei ungehindertem Luftzutritt in Tannomelansäure, nicht zu concentrirte Kalilauge

in der Kälte unter Sauerstoffabsorption in die tief dunkelrothe Tannoxylsäure oder Rothgerbsäure. — Mit Hefe, Eiweiß, Käse, Blut und dem ein Ferment einschließenden Galläpfelpulver versetzt, geht die Gerbsäurelösung auch bei Luftabschluß neben Bildung eines braunen, bittern Körpers in Gallussäure über.

Die Eichen- oder Gallusgerbsäure findet wegen ihrer schwarzen Eisenoxydverbindung in der Färberei, und zur Bereitung der Schreibdinte, und wegen ihrer festen eigenthümlichen Verbindung mit der thierischen Haut in der Gerberei Anwendung.

Die Gallussäure $C_7H_3O_5 + HO$, $\overline{G}$, präexistirt in den Galläpfeln neben der Gallus- oder Eichengerbsäure, wahrscheinlich als ein Umsetzungsprodukt dieser, und kommt außerdem in Pflanzen vor, die einen mit der Eichengerbsäure nicht identischen Gerbstoff enthalten und oben unter den Gerbstoffrohmaterialien zum Theil angeführt worden sind. — Man stellt die Säure dar, indem man aus den wässrigen Pflanzenextracten die Gerbsäure durch Leimlösung fällt, die filtrirte Flüssigkeit eindampft, mit heißem Alkohol auszieht, und den beim Verflüchtigen des Alkohols bleibenden Rückstand mit Aether behandelt, welcher die Gallussäure auflöst und sie beim Verdampfen in Krystallen zurückläßt, die man mit Thierkohle reinigt und umkrystallisirt. Oder man setzt eine mit Galläpfelpulver vermischte Galläpfelinfusion 4 bis 6 Wochen lang der Lufteinwirkung aus, wodurch sich die Säure in braunen Krystallen ansetzt, welche wie vorher gereinigt werden. — Lange seideglänzende Nadeln, farb- und geruchlos, von schwachsaurem, zusammenziehendem Geschmack und schwach saurer Reaction, in kaltem Wasser und in Aether schwer auflöslich, leichter in siedendem Wasser und in Alkohol. Die Säure ist in verschlossenen Gefäßen unveränderlich, fällt Leimlösung und organische Basen nicht, und erstere nur auf Zusatz von etwas Gummi. Bleioxyd, Magnesia, Thonerde u. s. w. schlagen sie vollständig aus ihren Lösungen nieder. Eisenoxydoxydullösungen fällt sie, wie die Gerbsäure, blauschwarz, und reduzirt Gold und Silber aus ihren Salzen. — Die Gallussäure wird viel bei der Darstellung der negativen Papierlichtbilder gebraucht und dient in den Laboratorien der Chemiker bei Mineralwasseranalysen als Reagens auf einen Gehalt an Eisen, Alkali (grüne Farbe) oder alkalischen Erden (weißgrüne Färbung). — Salzbilder, namentlich Chlor zerstört die Gallussäure, indem sie anfangs eine gelbe, dann eine braungelbe und und zuletzt eine farblose Flüssigkeit erzeugt. — Schwefelsäure löst sie zu einer syrupartigen Masse auf, die beim Erwärmen dünnflüssiger wird, bei 140° SO_2 entwickelt und sich beim Eintragen in kaltes Wasser in einer rothbraunen flockigen und einen gleichgefärbten körnig krystallinischen Niederschlag spaltet, welche mechanisch von einander zu trennen sind und von denen der letztere Rothgallussäure $HO.C_2H_7O_4$ ist. — Mit Salpetersäure bildet die Gallussäure eine braune Lösung, aus welcher zuletzt Oxalsäure entsteht. — Kaustische Alkalien mit der Säure bei Luftzutritt gekocht, zerstören dieselbe in Folge von

Sauerstoffabsorption; es bildet sich eine schwarzbraune Flüssigkeit, aus welcher Salzsäure einen gleichfarbigen, huminartigen Körper, die Tannomelan- oder Gerbhuminsäure 2 HO . $C_{14}H_4O_7$ ausscheidet. — Unter dem Einfluß der kohlensauren Salze der alkalischen Erden und der Luft geht die Gallussäurelösung in eine dunkelblau gefärbte Verbindung über, welche von Alkohol oder Aether niedergeschlagen wird und die Blaugallussäure oder Gallerythronsäure enthält. — Auf 210 bis 215° erhitzt, zerfällt die Gallussäure in Kohlensäure und Brenzkohlensäure; bei rascherem und stärkerem Erhitzen aber bilden sich Kohlensäure und Gallhuminsäure.

Ellagsäure $C_{14}H_2O_7 + HO$ tritt fertig gebildet in geringer Menge in den Galläpfeln und in den seltenen Bezoarsteinen, der Darmconcretion einer persischen Ziegenart, auf. Sie ist ein gelbes krystallinisches Pulver, das in Schwefelsäure auflöslich und durch Wasser wieder fällbar ist; die Auflösung in Kali geht an der Luft in Glaucomelansäure HO . $C_{12}H_2O_6$ über.

Noch andere Gerbsäuren sind die Catechugerbsäure 3 HO . $C_{14}H_6O_6$ des dunkelbraunen, unter den Namen Catechu oder Terra Japonica aus Ostindien kommenden braunen Extracts der Acacia Catechu mit ihren Zersetzungsprodukten Japonsäure HO . $C_{12}H_4O_4$, Rubinsäure HO . $C_{18}H_6O_9$ und Brenzcatechusäure HO . C_6H_2O. — Ferner die Chinagerbsäure, welche in der Rinde der Cinchonaarten, an Chinin und Cinchonin gebunden, vorkommt; die Kinogerbsäure, aus Gummi Kino, dem aus der auf Jamaika wachsenden Coccolaba uvifera gewonnenen Extract; die Kaffeegerbsäure 3 HO . $C_{16}H_7O_6$, welche neben der Kaffeesäure in den Kaffeebohnen (Coffea Arabica) enthalten ist; die Boheasäure 2 HO . $C_7H_3O_4$ in den Blättern der Thea Bohea u. s. w.

Die Humusmaterien.

Die der Lebensthätigkeit entzogenen Pflanzen- und Thierbestandtheile untergehen durch den Seite 376 besprochenen Verwesungs- und Vermoderungsprozeß einer Veränderung, welche wesentlich die Folge ist des Angriffs des atmosphärischen Sauerstoffs auf den Wasserstoff und Kohlenstoff der organischen Substanz, und welche die complicirt und nach Art der organischen Körper zusammengesetzten Materien allmälig wieder zu den anorganisch constituirten Verbindungen zurückführt. Die Wirkungen dieses thätigen Sauerstoffs sind also Wasser und Kohlensäurebildung, während, namentlich bei sehr kohlenstoffreichen Substanzen, eine braune bis schwarze Materie zurückbleibt, welche mit der durch atmosphärische Einflüsse oder gewisse mechanische Wirkungen zerkleinerten Mineralmasse der Erdoberfläche die Acker- oder Dammerde ausmacht, und, von organischen Gebilden früherer Weltperioden abstammend, in dem Anthracit,

der Steinkohle und der Braunkohle sich im veränderten Zustand darstellt. Den Uebergang zwischen diesen beiden Hauptzuständen macht der Torf, dessen Bildung und Veränderung unaufhörlich weiter schreitet, so wie auch die Sauerstoffeinwirkung auf die an der Erdoberfläche befindlichen Humusstoffe dieselben immer mehr und mehr verändert. Alle diese Körper sind, außerdem, daß sie mit zur Befestigung der Pflanzenwurzel beitragen, durch ihre Absorptionsfähigkeit für Ammoniak und Kohlensäure für die Nahrung der Pflanze von wesentlichem Moment.

Die durch gewisse Prozesse aus dem Humus isolirt dargestellten, oder auch durch die Einwirkung starker Säuren und Basen auf Pflanzenprodukte künstlich erzeugten hierhergehörigen Körper sind

Ulmin	$C_{40}H_{16}O_{14}$	Geïnsäure	$C_{40}H_{12}O_{14}$
Ulminsäure	$C_{40}H_{14}O_{12}$	Quellsäure	$C_{24}H_{15}O_{19}$
Humin	$C_{40}H_{15}O_{15}$	Quellsatzsäure	$C_{48}H_{22}O_{24}$
Huminsäure	$C_{40}H_{12}O_{12}$		

von denen Ulmin und Humin in Wasser und Alkalien unauflöslich, Ulminsäure, Huminsäure und die Quellsäure in Wasser auflöslich sind. Obwohl die Humin- und die Ulminsubstanzen in ihrer Zusammensetzung einander sehr ähnlich sind, so weisen sie doch ihre abweichenden Eigenschaften als verschiedene Körper aus. Die Ulminsubstanzen kommen in manchem braunen Torf vor; sie bilden sich auch durch den Angriff von Säuren auf die Holzfaser in nicht zu hoher Temperatur, worauf sie durch Kali geschieden werden können. Die Huminsubstanzen sind Bestandtheile des schwarzen Torfs, der Dammerde, des Rußes, der Baumwurzeln und alten Baumstämme u. s. w. und entstehen aus den vorigen durch den Einfluß der Atmosphäre. Beide unterscheiden sich dadurch, daß die Ulminkörper braun, die Huminkörper schwärzlich sind und jene durch verdünnte Säuren in diese übergehen können. Die Geïnsäure (in der Gartenerde vorkommend) ist ein reines Oxydationsprodukt der Huminsäure. Diese Stoffe sind amorph und geschmacklos; die Säuren röthen Lakmus, bilden Salze, welche sehr begierig Ammoniak anziehen und liefern mit Kalihydrat geschmolzen, Ameisensäure und Kohlensäure, mit Salpetersäure Ameisensäure, Oxalsäure und Quellsatzsäure.

Die Quellsäure kommt in eisenhaltigem Quellwasser, im vermoderten Holze, in der Dammerde u. s. w. vor, ist im reinen Zustande eine amorphe durchsichtige gelbe Masse, die stets Ammoniak einschließen soll und an der Luft unter Bräunung in Quellsatzsäure übergeht, die ebenfalls amorph ist, einen zusammenziehenden Geschmack hat und durch verdünnte Säuren sich aus den Humin- und Ulminsubstanzen bildet. Sie kommt im Quell- und Flußwasser, wie in der Dammerde vor.

Die stickstoffhaltigen Säuren sind bei denjenigen Körpern, in denen sie sich vorfinden, oder aus denen sie dargestellt werden, besprochen worden. Wir reihen hier nur noch die kurze Betrachtung einiger Cyanverbindungen und deren Abkömmlinge an, welche unter den früher (Seite 148) erwähnten nicht mit aufgeführt sind.

Das Rhodan oder Schwefelcyan C_2NS_2 ist eine nicht isolirt darstellbare Verbindung und kann daher auch nicht durch directes Zusammenbringen ihrer Bestandtheile erhalten werden. Sie bildet sich aber unter mancherlei Umständen bei der Einwirkung von Cyangas auf Schwefelmetalle, von Schwefel auf Cyanmetalle, bei der gegenseitigen Einwirkung von Schwefel und Stickstoff enthaltenden Körpern u. s. w. und kommt auch in Verbindung mit Wasserstoff, von der Natur erzeugt, in den flüchtigen, schwefelhaltigen Oelen des Senfsamens vor. Dieses Schwefelcyan darf als ein ternäres Radikal betrachtet werden, da es sich in seinen Verbindungen dem Cyan nicht unähnlich, doch aber nicht wie eine Schwefelverbindung desselben verhält. Seine Vereinigung mit Metallen, Aethyl, Methyl u. a. läßt sich mit Hülfe der Kaliumverbindung durch Wechselzersetzung bewerkstelligen. Das Rhodankalium $K + C_2NS_2$ ist leicht darstellbar, wenn man 46 Th. gepulvertes und gut getrocknetes Blutlaugensalz mit 32 Th. Schwefelblume und 17 Th. ausgeglühtem kohlensaurem Kali in einem Tiegel erhitzt, bis die Masse ruhig fließt, und darauf auf eine Steinplatte ausgießt; das Schwefelcyankalium wird dann von dem Schwefeleisen und dem schwefelsauren Kali durch Weingeist extrahirt und so aus dieser Lösung in großen salpeterähnlichen Krystallen erhalten. Das Salz zerfließt an der Luft, ist ohne Zersetzung schmelzbar, schmeckt salzig-kühlend und gibt auf Zusatz einer Säure nicht Schwefelwasserstoff, sondern Rhodanwasserstoffsäure und bei der Behandlung seiner Lösung mit Chlorgas einen gelben Körper von der Zusammensetzung $C_8H_2N_4S_8O$, den man anfangs für den im Rhodankalium enthaltenen Salzbilder ansah und Schwefelcyan nannte; bei der Einwirkung desselben Gases auf das geschmolzene Salz entstehen Chlorkalium und Mellon.

Die Rhodanwasserstoffsäure (Schwefelcyanwasserstoffsäure, Schwefelblausäure) kommt, wie vorher erwähnt, in der Natur fertig gebildet vor und entsteht außerdem bei der Destillation der concentrirten Lösungen von Rhodankalium und Phosphorsäure, oder bei der Zerlegung des Silberrhodanürs durch Schwefelwasserstoff u. s. w. als eine stark saure, wässerige Auflösung, welche mit der geringsten Menge einer Eisenoxydsalzlösung eine blutrothe Färbung hervorbringt, Barytsalzlösungen aber nicht niederschlägt, wodurch sie sich von der Mekonsäure unterscheidet, welche sich gegen Eisenoxydsalze ebenso verhält. Die wasserfreie Rhodanwasserstoffsäure, erhalten durch Erhitzen des trockenen Rhodanquecksilbers mit wasserfreiem Salzsäure- oder Schwefelwasserstoffgas, bildet gelbe Krystalle, welche an der Luft bald zerfallen, zu einem gelben Pulver, der

Xanthanwasserstoffsäure HC_2NS_3 (Ueberschwefelblausäure), die in gelben, in kaltem Wasser schwer auflöslichen, aber in Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln krystallisirt und am besten durch längere Einwirkung von 4 Th. starker Salzsäure auf Rhodankalium bei einer Temperatur von 20—30° erhalten wird. Die Säure ist auch in Schwefelsäure auflöslich und kann aus dieser Lösung durch Wasser wieder abgeschieden werden; sie färbt die Eisenoxydsalze nicht roth, ist geruch- und geschmacklos, nicht flüchtig und gibt mit Metallsalz-

lösungen meist gelb gefärbte Verbindungen, in welchen man, wie in der Säure, das ternäre hypothetische Radikal Xanthan C_2NS_3 annimmt. In höherer Temperatur treten mancherlei zum Theil noch sehr wenig gekannte Zersetzungsprodukte auf, unter denen die wichtigeren die Rhodanwasserstoffsäure und die Mellonwasserstoffsäure sind.

Mellon C_6N_4 (Mellan, Melon) bildet sich beim Erhitzen des Pseudoschwefelcyans und der Einwirkung von trockenem Chlorgas auf geschmolzenes Rhodankalium, das zur Vermehrung der Berührungspunkte mit wasserfreiem Kochsalz zuvor vermischt worden ist; hierbei verflüchtigen sich Chlorschwefel und Chlorcyan, und im Rückstande bleiben Mellon, Chlorkalium und Chlornatrium, von denen letztere durch Wasser entfernt werden. Rein erhält man das Mellon auch durch Destillation von Quecksilbermellonür. — Gelbes, in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelsäure und Salzsäure unlösliches Pulver, das von Salpetersäure in der Hitze zersetzt wird unter Bildung von Ammoniak und Cyanylsäure, einer Modifikation der Cyanursäure. Beim Glühen zerfällt das Mellan in Cyangas und in Stickstoff. Wie das Cyan kann dieser Körper als ein binäres Radikal betrachtet werden, das sich wie dieses mit Metallen vereinigt und mit Wasserstoff eine Säure liefert. Diese ist die schon erwähnte Mellonwasserstoffsäure HC_6N_4, welche am bequemsten erhalten wird durch Einwirkung von nicht zu concentrirter Salz- oder Salpetersäure auf das Mellonkalium (das sich bei der oben beschriebenen Darstellung des Rhodankaliums erzeugt, wenn die Erhitzung desselben zu weit getrieben wird). Weißes, geschmack- und geruchloses Pulver, das in Wasser wie in Alkohol wenig auflöslich ist, sich aber in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure löst und durch Wasser wieder gefällt wird.

Melam $C_{12}H_9N_{11}$ ist eines der Produkte der Einwirkung höherer Temperatur auf Rhodanammonium oder ein Gemisch von 1 Th. Rhodankalium und 2 Th. Salmiak, das einen weißen, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen, nicht krystallisirenden Körper darstellt, der beim Kochen mit verdünnter Kalilauge die organischen Basen Melamin $C_6H_6N_6$ und Ammelin $C_6H_5N_5O_2$ liefert. Ammelid $C_{12}H_9N_9O_6$, ein Körper von sehr schwachen basischen Eigenschaften, entsteht beim Fällen der schwefelsauren Auflösungen der drei vorigen Substanzen mittelst Alkohol.

Rubeanwasserstoffsäure $H + C_2HNS_2$ scheidet sich, wenn 1 Vol. Cyangas und 2 Vol. Schwefelwasserstoffgas in starken Alkohol geleitet werden, in orangerothen Krystallen aus der Flüssigkeit ab, die nur in siedendem Weingeist leicht löslich sind und gegen Schwefelsäure wie die vorige Säure sich verhalten. In ihren gelben Metallsalzen ist der Wasserstoff durch Metall ersetzt. In dieser Säure ist das Rubean, ein quaternäres Radikal, angenommen, in welchem der Wasserstoff einen Bestandtheil ausmacht, und nicht, wie bei der Rubeanwasserstoffsäure, außerhalb des Salzbilders steht.

Flaveanwasserstoffsäure $H + C_4H_2N_2S_3$ bildet sich beim Zusammenbringen von feuchtem Cyangas und Schwefelwasserstoffgas in einer Glocke über

Quecksilber in gelben, in Wasser und Alkohol leicht auflöslichen, geruchlosen, bitter schmeckenden Krystallen, in welchen das quaternäre Radikal Flavean als anwesend betrachtet wird.

Wir haben bereits in der Einleitung Seite 363 die aus den neutralen und sauren Ammoniumoxydsalzen unter dem Einfluß der Wärme entstehenden Amide, Nitrile, Amidsäuren, und Imide besprochen und die Art ihres Entstehens dort schon erwähnt und beschränken uns daher hier darauf, außer der Anführung ihrer Haupteigenschaften nur noch einige andere Methoden der Darstellung derselben, den Grund ihrer Wichtigkeit und die Aufzählung der bekannnteren unter ihnen zu geben.

Die Amide sind meistens krystallisirbare, flüchtige, in Wasser und Alkohol lösliche, indifferente Körper, welche durch die Behandlung mit starken Basen oder Säuren rückwärts wieder in die Ammoniakverbindung übergehen, daraus sie entstanden sind, und durch Einwirkung der salpetrigen Säure, unter Entwickelung ihres ganzen Stickstoffgehaltes und Wasserbildung die ursprüngliche Säure wieder herstellen. Werden die Amide der großen Gruppe der fetten Säuren von der Formel $C_nH_{n-1}O_3$ mit Kalium behandelt, so bildet sich Cyankalium, wornach man vermuthen könnte, daß in demselben Cyanwasserstoffsäure mit einem Alkohol verbunden wäre; dieser bleibt aber nicht zurück, sondern es entwickelt sich ein Kohlenwasserstoff.

Außer auf den früher angeführten Wegen entstehen die Amide auch durch Einwirkung von Ammoniak auf gewisse wasserfreie Säuren und einige indifferente wasserstoffhaltige Körper, die, wie das Bittermandelöl zu den Adehyden gezählt werden. (Hydramide).

Die wichtigeren Amide sind Oxamid und die Amide der Fettsäuregruppe, wie Acetamid und Chloracetamid, Metacetamid, Butyramid, Valeramid 2c. Dann Benzamid und Nitrobenzamid, Salicylamid, Cuminamid, Succinamid, Lactamid, Suberamid, Chrysamid u. s. w. Zu den Amiden zählt man auch wohl den Harnstoff und das Asparagin (als Amid der Aepfelsäure).

Die Amidsäuren (Aminsäuren) sind als gepaarte Verbindungen zu betrachten, in welchen Amid als Paarling enthalten ist und das Wasseratom durch ein Aeq. Basis ersetzt werden kann. Ist diese Basis ein Aether, so nennt man solche Verbindungen auch wohl Amethane. So ist

$NH_2 . C_2O_2 + HO . C_2O_3 =$ Oxaminsäure

$NH_2 . C_2O_2 + C_4H_5O . C_2O_3 =$ Oxamethan oder Aethyloxaminsäure. Andere Amidsäuren sind Carbamidsäure, Naphtalamidsäure, Camphamidsäure. Die zweibasischen Säuren und diejenigen, welche im wasserfreien Zustande bestehen können, lassen ebenfalls die Bildung von Amidsäuren zu; von den Säuren der Gruppe $HO . C_nH_{n-1}O_3$ sind derartige Verbindungen bis jetzt nicht abzuleiten gewesen.

Die Imide, deren Bestandtheil Imid NH ebensowenig isolirt darstellbar ist, wie das Amid NH_2, sind noch sehr wenig bekannt und gerade bei dem

sauren oxalsauren Ammoniak, welches das Material für die Oxaminsäure ist, war es bisher nicht möglich, 4 Aeq. Wasser, wie es zur Bildung von Oximid nöthig wäre, zu eliminiren. Aber man hat dies bei den Ammoniakverbindungen einiger andern zweibasischen Säuren, wie der Camphorsäure, der Phtalsäure, der Benzoesäure und der Bernsteinsäure erreicht und daraus ein Camphorimid, ein Phtalimid, Benzimid und Succinimid dargestellt. Diese Körper tragen nicht den Charakter der Säuren an sich, obgleich sie mit einigen basischen Oxyden Verbindungen eingehen können; sie lassen sich betrachten als gepaarte Anhydride, in welchem das betreffende Imid als Paarling steht, oder als mit Nitrilen gepaarte wasserhaltige Säuren.

Die Nitrile entstehen nach dem Früheren, wenn aus dem neutralen Ammoniumoxydsalz bei der trockenen Destillation oder durch Einwirkung wasserfreier Phosphorsäure 4 Aeq. Wasser austreten. Aber sie können auch aus den Amiden durch Erhitzen derselben für sich oder mit wasserfreier Phosphorsäure, oder indem man deren Dämpfe über glühenden Kalk, Baryt, oder über erhitzten Alkohol leitet, erhalten werden. Auch bei der Destillation der verschiedenen ätherschwefelsauren Kalisalze mit Cyankalium bilden sich Verbindungen, welche mit den Nitrilen identisch sind. Es sind farblose ölartige, flüchtige Flüssigkeiten, welche einen sehr starken, meist höchst unangenehmen und widrigen Geruch haben, in Alkohol und Aether zum Theil leichter, als in Wasser, auflöslich sind und sich von andern sauerstofffreien Stickstoffverbindungen dadurch unterscheiden, daß sie durchaus nicht die Eigenschaften der Basen an sich haben. Durch Aufnahme von HS gehen die Nitrile in amidartige Körper über, in denen der Sauerstoff des Amids durch Schwefel ersetzt ist. Durch Säuren und Alkalien können einige von ihnen in Amid oder in das ursprüngliche Salz wieder zurück verwandelt werden, während andere bei der anhaltenden Einwirkung von wässeriger Kalilösung unter Aufnahme von 3 Aeq. Wasser ihren ganzen Stickstoffgehalt zur Bildung von Ammoniak, ihren Kohlen- und Wasserstoff aber zur Erzeugung einer 3 Aeq. Sauerstoff einschließenden Säure verwenden, welche dem möglichst höheren Alkohol-Radikal zugehörig ist. Dieses Verhalten, sowie die oben erwähnte Entstehungsweise aus den resp. ätherschwefelsauren Salzen und Cyankalium, die Bildung von Cyan bei der Einwirkung von Kalium auf Nitrile (neben Wasserstoffentwickelung und Erzeugung eines dem ölbildenden Gase polymeren Kohlenwasserstoffs), die genügende Uebereinstimmung des beobachteten Siedepunkts einiger derselben mit dem berechneten, wornach für einen Mehrgehalt von C_2H_2, wie dieses in der Reihe der Alkoholradikale der Fall ist, die Erhöhung des Siedepunkts (50°) 19° beträgt, und die Gleichheit der Siedepunktsdifferenz zwischen den Nitrilen und den aus ihnen erzeugten Säurehydraten der allgemeinen Formel $C_nH_nO_4$ — dieses unterstützt sehr die Ansicht, nach welcher die Nitrile als Cyanverbindungen von Kohlenwasserstoffen (Alkoholradikalen) zu betrachten sind. Daß das Cyan in diesen Verbindungen auf dem gewöhnlichen Wege nicht nachgewiesen werden kann, ist ein Verhalten, welches

sich in den Haloïdäthern genau wiederfindet und also nicht gegen die Ansicht zeugen kann. Das Schema für die Zersetzung ist z. B.

$$\underbrace{C_2H_3Cy}_{\text{Cyanmethyl}} + KO + 3\,HO = \underbrace{C_2H_3\,.\,C_2O_3}_{\text{Essigsäure}} + KO + NH_3$$

Ebenso entspricht der Propionsäure das Cyanäthyl, der Buttersäure das Cyanpropyl (Butyronitril), der Valeriansäure das Valylonitril (Valeronitril) u. s. w. Die Elektrolyse des essigsauren Kalis liefert Methyl, welches also aus dem Cyanmethyl herzustammen scheint, ebenso wie dieses sein Methyl aus dem schwefelsauren Methyloxyd-Kali bei der Destillation mit Cyankalium entnommen hat. So stehen die Nitrile der Kohlenwasserstoffsäuren mit den Alkoholen aus denen sie darstellbar sind, in engster Beziehung, und wenn es auch noch nicht geglückt ist, dieselben rückwärts wieder in Alkohol zu verwandeln, so läßt sich doch erwarten, daß sie zum Theil das Material noch liefern werden für Abkömmlinge unbekannter Alkohole.

Das Verhalten der neutralen und sauren organischen Ammoniumoxydsalze in der Wärme gibt, wie in dem Vorhergehenden gezeigt worden ist, durch die lockere Bindungsweise des Wasserstoffs ihrer alkalischen Basis Veranlassung zum Entstehen von vier Klassen neuer, zum Theil nicht wenig zahlreicher Verbindungen, in denen der salzartige Charakter untergegangen ist. Außerdem und abgesehen von den wichtigen Beziehungen, in denen sie durch die Nitrile zu den Alkoholen stehen, sind sie auch dadurch höchst interessant, daß sie uns den Schlüssel geliefert haben zu dem Verhalten der Salze einiger organischen Basen, welche ja dem Ammoniak in so vieler Hinsicht gleichen, und in welchem sich diese Beweglichkeit des Wasserstoffs ebenfalls vorfindet, so daß auch sie den wirklichen Ammoniaksalzen analogen Metamorphosen ausgesetzt sein können und zu den Amiden, Amidsäuren und Imiden entsprechenden Verbindungen Veranlassung geben. Die hierauf bezüglichen Untersuchungen sind besonders mit dem Anilin dargestellt worden, von dem man in der Klasse der Anilide, z. B. Carbanilid, Sulfocarbanilid, Oxanilid, Benzanilid, Cumanilid, Succinanilid u. s. w., in der Klasse der Anilidsäuren z. B. Carbanil- oder Anthranilsäure, Oxanilsäure, Succinanilsäure, Camphoranilsäure u. s. w., in der Klasse der Anilimide oder Anile z. B. Phtalanil, Camphoranil, Succinanil u. a. kennen gelernt hat, während ein entsprechendes Anilonitril noch nicht erhalten werden konnte.

Organische Basen.

Mit dem Namen organische Basen werden diejenigen organischen Körper bezeichnet, welche mit den anorganischen Basen das Gemeinsame haben, beim Zusammentreten mit organischen oder anorganischen Säuren Salze zu bilden. Indem die Basicität einiger organischen Basen eine nicht minder starke, als die der fixen Alkalien ist, hat man diesen Körpern auch den Namen Alkaloïde, und

insofern sie Produkte des Pflanzenreichs sind, den Namen Pflanzenbasen beigelegt. Die eigentlichen Alkaloïde enthalten alle Stickstoff, in der Regel nur ein Aequivalent, und daneben wenigstens noch Kohlenstoff und Wasserstoff, viele aber auch noch Sauerstoff und einige Schwefel, Chlor, Brom, Jod und Untersalpetersäure. Da streng genommen alle diejenigen organischen Körper, welchen das Hauptkriterium einer Basis eigenthümlich ist, nämlich Säuren zu sättigen und feste, salzartige Verbindungen mit denselben eingehen zu können, zu den organischen Basen gezählt werden müssen, so gehören hierher auch noch die stickstoffhaltigen freien Oxyde der Alkoholradikale, welche aber als Basis aus ihren Verbindungen nicht wieder abscheidbar sind; ferner die Platin, Quecksilber, Antimon, Phosphor und Arsen enthaltenden Verbindungen von entschieden basischen Eigenschaften.

Die Alkaloïde folgen nicht nur dem Ammoniak in seiner Eigenschaft als Basis, sondern sie zeigen auch häufig eine starke alkalische Reaction und können sogar in einzelnen Fällen das Ammoniak aus seinen Verbindungen austreiben. Wir werden später sehen, daß sich die Alkaloïde zum Theil als gepaarte Ammoniakverbindungen betrachten lassen, oder als Ammoniak, worin der Wasserstoff ganz oder theilweise durch organische Radikale ersetzt ist. Mit Sauerstoffsäuren verbinden sie sich gerade so, wie das Ammoniak, unter Aufnahme von 1 Aeq. Wasser, und es ist in dem vorangehenden Abschnitte der Veränderungen gedacht worden, deren auch diese Verbindungen, analog den Ammoniaksalzen, unter dem Einfluß der Wärme fähig sind. Mit Wasserstoffsäuren verbinden sie sich direct zu Salzen ohne Abscheidung von Wasser. Als charakteristisch für ihre Salze kann der Umstand betrachtet werden, daß diese aus ihren Lösungen durch starke anorganische Basen, zum Theil auch durch kohlensaures Alkali, ferner durch Quecksilberchlorid als weiße, durch Platinchlorid als gelbe Doppelverbindungen, durch Gerbsäure und jodhaltiges Jodkalium niedergeschlagen werden. Die Elektrolyse spaltet die Salze in ihre näheren Bestandtheile; es scheidet sich das Alkaloïd am — el. Pol ab.

Aus ihren Salzen durch stärkere Basen abgeschieden, erweisen sich die Alkaloïde im reinen Zustande entweder als feste und dann meist krystallisirbare, nicht flüchtige, sauerstoffhaltige, farb- und geruchlose Stoffe, oder als sauerstofffreie, flüchtige, riechende (selten gasförmige) Flüssigkeiten von hohem Siedepunkt. Sie haben einen bittern Geschmack und sind im Wasser nicht so leicht als in Alkohol und Aether auflöslich; in Aether sind einige organische Basen ganz unauflöslich. Ihre Auflöslichkeit befördert ein Zusatz von Säuren, indem sich die Salze viel leichter lösen, als die freien Basen. Die Sättigung der Alkaloïde durch Säuren richtet sich nicht, wie bei den unorganischen Basen, nach dem Sauerstoffgehalt und ist auch nicht von dem Stickstoffgehalt abhängig, da sonst bei denjenigen, in welchen NO_4 als Substitut des H eingetreten ist, das Sättigungsvermögen sich ändern müßte, was nicht der Fall ist.

Die Alkaloïde kommen entweder fertig gebildet und mit Säuren zu schwer auflöslichen Salzen verbunden, in manchen Pflanzenfamilien, weniger im Thier-

körper vor, oder sie sind künstlich erzeugte Produkte, wobei es nicht unwichtig ist zu bemerken, daß von den künstlichen organischen Basen noch keine im Pflanzenreich aufgefunden, und von den Pflanzenbasen noch keine in den Laboratorien künstlich erzeugt werden konnte. Viele Pflanzen verdanken ihnen die bekannten kräftigen (giftigen) Wirkungen, welche diese auf den animalischen Körper ausüben, weßhalb die Erforschung ihrer Eigenschaften und namentlich ihre physiologischen Wirkungen besonderer Aufmerksamkeit werth ist.

Die Gewinnung der natürlichen nicht flüchtigen, sauerstoffhaltigen Basen geschieht in der Weise, daß man die betreffenden Pflanzentheile mit angesäuertem Wasser extrahirt, den Auszug eindampft und mit Kali, Ammoniak, gewöhnlich aber mit Bittererde oder Kalkerde versetzt, wodurch das Alkaloïd zugleich mit einem Theil der Erde niedergeschlagen wird. Nach dem sorgfältigen Auswaschen und Trocknen des Niederschlags trennt man das Alkaloïd durch Auflösen in warmem Alkohol von der Bittererde, destillirt den Alkohol wieder ab und verfährt dann in der Regel weiter so, daß man die Base mit Säure (Schwefelsäure) sättigt, die Flüssigkeit durch Thierkohle filtrirt und dann der Krystallisation überläßt. Auch kann das Alkaloïd aus dem Extracte mit Eichengerbsäure gefällt, dann dieser Niederschlag in Alkohol wieder gelöst und die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd wieder gefällt werden. Aus der von dem eichengerbsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, wodurch zugleich die Farbstoffe beseitigt werden, und schlägt darauf die Flüssigkeit mittelst Bittererde nieder.

Die Gewinnung der natürlich vorkommenden flüchtigen Alkaloïde ist einfach die, daß man, um sie von der mitverbundenen Säure frei zu machen, die Pflanzen mit fixes Alkali enthaltendem Wasser destillirt, das mit Schwefelsäure gesättigte Destillat eindampft und dann das aus heißem Alkohol auskrystallisirte Salz, behufs der Abscheidung der flüchtigen Base, mit der Lösung eines fixen Alkalis destillirt und dann rectificirt.

Was die Erzeugung der künstlich darstellbaren Alkaloïde anlangt, so ist diese bisher auf schon sehr verschiedenen Wegen gelungen. In vielen Fällen ist das Ammoniak die Ursache der Neubildung, so, wenn es sich unmittelbar mit organischen Körpern verbindet, wie es bei der Vereinigung des Senföls mit NH_3 zu Thiosinnamin oder bei den verschiedenen Harnstoffen der Fall ist, in welchen Cyansäure oder cyansaure Aetherarten mit NH_3 zusammengetreten sind. So bilden sich ferner Alkaloïde, wenn der Wasserstoff des Ammoniaks oder einiger anderer Basen, wie des Anilins, Toluidins, bei der Behandlung mit den Haloïdäthern durch deren Aetherradikale substituirt wird, z. B.

$$H_3N + \underbrace{C_2H_3J}_{\text{Jodmethyl}} = \underbrace{C_2H_3\,,\,H_2N}_{\text{Methylamin}} + HJ.$$

Wird hierbei nur 1 Aeq. H ersetzt, so entstehen, wie in dem eben gegebenen Beispiel, die Amidbasen; werden 2 oder 3 Aeq. H vertreten, so bilden sich die Imid und Nitrilbasen. Z. B.

$$\underbrace{C_4H_5\,,H_2N}_{\text{Aethylamin}} + \underbrace{C_4H_5Br}_{\text{Bromäthyl}} = \underbrace{(C_4H_5)_2HN}_{\text{Biäthylamin}} + HBr \text{ und}$$

$$\underbrace{(C_{10}H_{11})_2HN}_{\text{Biamylamin}} + \underbrace{C_{10}H_{11}Br}_{\text{Bromamyl}} = \underbrace{(C_{10}H_{11})_3N}_{\text{Triamylamin}} + HBr$$

Wenn man die Nitrilbasen mit den Jodiden der Alkoholradikale verbindet, woraus krystallisirte Körper entstehen, die sich als Jodammonium betrachten lassen, in welchen die 4 Aeq. H durch Aethyl, Methyl oder Amyl ersetzt sind, so kann bei Anwendung von Silberoxyd das Jod entfernt und Sauerstoff an seine Stelle gebracht werden, wodurch dann wieder neue, sauerstoffhaltige, stark kaustische Alkaloïde entstehen. Z. B.

$$\underbrace{(C_4H_5)_3N}_{\text{Triäthylamin}} + \underbrace{C_4H_5J}_{\text{Jodäthyl}} = \underbrace{(C_4H_5)_4NJ}_{\text{Jodteträthylammonium}}$$

dieses mit Silberoxyd behandelt, gibt $(C_4H_5)_4NO\,.\,HO$, eine organische Basis.

Die Bildung einer Base bei der Einwirkung des H_3N auf einen organischen Körper in einer zugeschmolzenen Glasröhre, bei höherer Temperatur ist erst einmal und zwar bei dem Phenylalkohol beobachtet worden, der dadurch in Anilin übergeht.

Interessant ist die Entstehung von Alkaloïden aus Amiden durch die Einwirkung von Kalilauge. So liefert z. B. Furfuramid $C_{30}H_{12}N_2O_6 + 6\,HO$ die sauerstoffhaltige starke Base **Furfurin** von der nämlichen Zusammensetzung; Hydrobenzamid $C_{42}H_{12}N_2 + 6\,HO$ geht in das isomere **Amarin** über.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff und Schwefelkohlenstoff auf die Ammoniakverbindungen der Aldehyde wird, wie dieses schon die Darstellung des **Thialdins** $C_{12}H_{13}NS_4$, des **Selenaldins** $C_{12}H_{13}NSe_4$, des **Carbothialdins** $C_5H_4NS_2$ und des **Valeraldins** $C_{30}H_{31}NS_4$ gezeigt hat, mit vorschreitender Kenntniß der Aldehyde zu einer reichlichen Quelle neuer Alkaloïde werden.

Ein anderer Weg, organische Basen darzustellen ist der, daß die aus der Einwirkung starker Salpetersäure auf organische Körper entstandenen sogenannten Nitroverbindungen (d. h. NO_4 als Substitut des H einschließende Substanzen) bei der Behandlung mit Reductionsmitteln, wozu namentlich Schwefelwasserstoff geeignet ist, Alkaloïde entstehen lassen, indem NH_2 an die Stelle von NO_4 tritt. Z. B.

$$\underbrace{C_{14}H_8}_{\text{Toluol}} \quad \underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Nitrotoluol}} \quad \underbrace{C_{14}H_7NH_2}_{\text{Toluidin}}$$

$$\underbrace{C_{14}H_8O_2}_{\text{Anisol.}} \left\{ \begin{array}{ll} \underbrace{C_{14}H_7NO_4\,,O_2}_{\text{Nitranisol}} & \underbrace{C_{14}H_7NH_2\,,O}_{\text{Anisidin}} \\ \underbrace{C_{14}H_6(NO_4)_2O_2}_{\text{Binitranisol}} & \underbrace{C_{14}H_6(NO_4)NH_2\,,O_2}_{\text{Nitranisidin}} \\ \underbrace{C_{14}H_5(NO_4)_3O_2}_{\text{Trinitranisol}} & \underbrace{C_{14}H_5(NO_4)_2NH_2\,,O_2}_{\text{Binitranisidin}} \end{array} \right.$$

$C_{14}H_7NO_2$	$C_{14}H_6NO_4\ ,\ NO_2$	$C_{14}H_6NH_2\ ,\ NO_2$
Benzamid	Nitrobenzamid	Anilinharnstoff

Mehr auf Einzelfälle beschränkte Methoden der Darstellung von Alkaloïden beruhen auf der Einwirkung verschiedener chemischer Agentien und der Wärme auf stickstoffhaltige Körper, welche selbst auch Alkaloïde sein können. Namentlich sind es Säuren (Schwefelsäure) und Alkalien (Kali), welche aus nicht basischen Verbindungen basische erzeugen. Hierbei tritt entweder nur einfache Spaltung ein, oder es wirkt das Kali, indem sein Hydratwasser zerlegt wird, oxydirend auf den Kohlenstoff unter Entbindung des Wasserstoffs oder Einführung desselben in die neue Verbindung. Wie die Wärme ein Agens zur Hervorbringung organischer Basen sein kann, ist schon früher gelegentlich der Betrachtung des Prozesses, welcher bei der trockenen Destillation der Pflanzen und der Steinkohlen im Allgemeinen stattfindet, hervorgehoben worden. Anilin, Leucolin, Petinin (Butylamin), Picolin, Methyloxyd u. a. treten dabei auf. Neuerdings hat man mit gutem Erfolg durch die trockene Destillation der viel sogenannte Proteinsubstanzen enthaltenden, also sehr stickstoffreichen Pflanzentheile, wie der Bohnen, die künstliche Bildung organischer Basen erstrebt. Die trockene Destillation thierischer Stoffe liefert eine ziemlich starke Reihe von Alkaloïden, die aber zum Theil noch sehr unvollständig untersucht sind.

Die Bildung neuer Basen aus schon basischen Verbindungen ist eine ebenso mannigfaltige wie reichliche, indem hier außerdem durch die Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat oder heißer Kalilauge entstehenden Alkaloïde noch alle die Substitutionsprodukte hinzukommen, welche sich aus der Muttersubstanz durch Substitution eines Theils des Wasserstoffs derselben durch Chlor, Brom, Jod und Untersalpetersäure darstellen lassen. Aus der Einwirkung von Cyan, Chlorcyan und Cyanwasserstoffsäure auf organische Basen resultiren ebenfalls interessante Alkaloïde.

Hinsichtlich der Constitution der Alkaloïde läßt sich, namentlich für die natürlich vorkommenden nichts Umfassendes angeben, wie das schon aus der Verschiedenheit des Vorkommens, der Darstellung, des chemischen und physikalischen Verhaltens einer so außerordentlich zahlreichen Klasse von Körpern hervorgeht. Die vorzüglichsten hier aufgestellten Theorien mögen hier kurz berührt werden.

Nach der Ansicht Berzelius' sind die organischen Stickstoff-Basen als gepaarte Ammoniakverbindungen zu betrachten, in welchen sich 1 Aeq. präexistirendes Ammoniak mit einem stickstoffhaltigen oder stickstofffreien organischen Paarling, der auf die Basicität der Verbindung von modificirendem Einfluß ist, vereinigt hat. Diese Ansicht gründet sich besonders auf die Analogie zwischen den Salzen des Ammoniaks und denen der organischen Basen, wie oben bei den Amiden u. s. w. hervorgehoben worden ist; sie hat aber auch noch manche Stütze gefunden in der ebenfalls oben angeführten Entstehung organischer Basen durch die directe Einwirkung von Ammoniak auf verschiedene Verbindungen,

in der Auffindung gepaarter Platinbasen, in der Identität des cyansauren Ammoniaks mit dem Harnstoff und in noch andern Fällen. Ob diese Theorie darin eine Widerlegung finden kann, daß es bis jetzt nicht möglich gewesen ist, Ammoniak aus diesen Verbindungen abzuscheiden, muß dahin gestellt bleiben.

Liebig stellte mit Rücksicht auf das chemische Verhalten des Ammoniaks, als den Typus aller organischen Basen, in welchem sich eine gewisse Quantität Wasserstoff durch einfache und zusammengesetzte Radikale vertretbar zeigte, für die Alkaloïde die Ansicht auf, daß sie Verbindungen des Amids NH_2 seien, eines zusammengesetzten Radikals, versehen mit Eigenschaften, welche denen der Säureradikale entgegengesetzt sind, und betrachtete dem zu Folge das Ammoniak selbst als Amidwasserstoff. In den Basen hat sich das Amid mit zusammengesetzten Radikalen vereinigt, die ihm in seinen Eigenschaften nahe stehen, während es im Verein mit solchen zusammengesetzten Radikalen, welche für sich mit Sauerstoff verbunden, wohl ausgesprochene Säuren geben, also in den eigentlichen Amiden, wie Oxamid, Benzamid, ihren Charakter als Säureradikal aufgehoben hat.

Beide Theorien haben sehr wesentliche Stützen für sich, doch reichen sie nicht aus zur Erklärung der Constitution aller organischen Basen, deren Zahl nach jener Zeit, als die Theorien von den beiden großen Chemikern aufgestellt worden waren, sich so außerordentlich vermehrt hat. Die schönen Untersuchungen der letzten Jahre, welche von Hofmann über die Alkaloïde, und unter diesen insbesondere über die flüchtigen künstlich darstellbaren mitgetheilt worden sind, haben eine Entwickelung und Verallgemeinerung der Amidtheorie herbeigeführt. Schon Wurtz hatte gezeigt, daß in dem Ammoniak, das er wie Liebig als ein Hydramid H, H_2N betrachtete, das eine Aeq. H durch Methyl und Aethyl ersetzt werden könne; Hofmann aber gelang es, auch das zweite und dritte Aeq. H durch die Radikale des Phenylalkohols und der dem Methylalkohol homologen zu substituiren, ohne daß hierdurch die Grundeigenschaften des Prototypen wesentlich alterirt wurden; die neuen Produkte sind modificirte Ammoniake, sie reagiren alkalisch, sind theils gasförmig, theils flüssig, flüchtig und riechen dem Ammoniak mehr oder weniger ähnlich. Wie das Ammoniak mit Säuren Salze gibt von der Formel H_4N, M, in welcher M ein Haloïd oder das mit allem Sauerstoff vereinigte Säureradikal bedeutet, so geben auch jene Ammoniake mit Säuren entsprechende Salze, in denen alle vier Wasserstoffäquivalente durch unter sich verschiedene Kohlenwasserstoffe vertreten werden können, z. B. Chlortetrāthylammonium $(C_4H_5)_4HCl$ und

$$\text{Jod-Methyläthylamylophenylammonium} = \left.\begin{matrix} C_2\,H_3 \\ C_4\,H_5 \\ C_{10}H_{11} \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} NJ.$$

Merkwürdiger und interessanter Weise tritt bei der Zersetzung eines solchen Salzes durch eine Sauerstoffbasis die dem hypothetischen Ammoniumoxyd correspondirende Verbindung hervor, was bei denjenigen Salzen, in welchen nur

1, 2 oder 3 Aeq. des H_4N vertreten sind, nicht der Fall ist; diese folgen durchaus dem Verhalten der gewöhnlichen Ammoniaksalze, es bildet sich Wasser und wasserfreie Basis, die schon oben genannten Amid-, Imid- und Nitrilbasen, je nachdem sie 1, 2 oder 3 Aeq. substituirendes Radikal einschließen.

Diese Amidtheorie ist höchst wahrscheinlich mit der Zeit auch der Anwendung auf manche nicht flüchtige organische Basen fähig, wie man denn den Harnstoff und eine Reihe hinsichtlich der Constitution ihm ähnlich betrachteter Körper zu den Amidbasen rechnet.

Wie Berzelius für die kürzere Bezeichnung organischer Säuren Symbole einführte, indem er über die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Namen, zugleich als Merkmal ihres elektronegativen Charakters, das Minuszeichen (—) setzte, ebenso brachte er in derselben Weise für die organischen Basen die Symbole mit dem übergesetzten Pluszeichen (+) in Gebrauch.

Die Zahl der künstlich dargestellten organischen Basen übertrifft die Zahl der bis jetzt bekannt gewordenen natürlichen schon bedeutend. Eine vollständige Aufzählung beider ist in dem Supplementband d. Chem. von Liebig, Poggendorff, Wöhler und Kolbe, Seite 444, zu finden. Des engen Raums wegen beschränken wir uns nur auf die Charakterisirung der wichtigsten unter ihnen.

Sauerstofffreie Basen.

Die sauerstofffreien Basen sind mit wenigen Ausnahmen (Ammoniak, Coniin, Nicotin) alle künstlichen Ursprungs, und, wie schon erwähnt, durchweg flüchtig. Den Prototyp dieser gliederreichen Klasse von Verbindungen macht das Ammoniak aus, das aus diesem Grunde, und weil es, den Uebergang zwischen den unorganischen und den organischen Körpern vermittelnd, beiden mit gleichem Rechte angehört, bei der Betrachtung der organischen Basen allen vorangestellt werden müßte. Aber das Ammoniak enthält keinen Kohlenstoff, ein Umstand, der es in die Reihe der anorganischen Verbindungen weist, da man dieses Element als den einzigen wesentlichen Bestandtheil eines organischen Körpers betrachtet. Auch wir haben das Ammoniak bei den unorganischen Stoffen betrachtet. Man hat die Analogen des Ammoniaks auf die Weise benannt, daß man den Namen des Substituts des Wasserstoffs vor das Wort Amin gesetzt, wonach eigentlich dem Ammoniak, als organische Basis angesehen, auch der Name Amin zukommen müßte. Wir stellen deßhalb auch die Derivaten desselben in eine Gruppe zusammen und nennen sie

die Amingruppe. Allgem. Formel $C_nH_{n+1}N$.

Methylamin $C_2H_5N = C_2H_3 . H_2N$ (Methylamid, Methyliak) entsteht beim Erhitzen des cyansauren Methyloxyds mit Kali nach der Formel

$C_3H_3O , C_2NO + 2 KO , HO = 2 KO , CO_2 + C_2H_5N;$

ferner beim Kochen des Methylaminharnstoffs (cyansauren Methylamins) mit Kalilauge $C_2H_6N_2O_2 + 2\,KO\,,HO = 2\,KO\,,CO_2 + C_2H_5N + H_3N$;

unter der Einwirkung des Jodmethyls auf Ammoniak

$C_2H_3J + H_3N = C_2H_5N + HJ$.

Außerdem bildet sich diese Basis neben andern Produkten aus dem Caffeïn bei der Einwirkung von Chlor oder von siedender Kalilauge, und aus dem Morphin und Codeïn unter dem Einfluß des letztern Reagens in hoher Temperatur. Durch Aetzkalk aus seiner salzsauren Verbindung abgeschieden, stellt das Methylamin über 0° C ein farbloses, stark alkalisch reagirendes und dem Ammoniak ähnlich riechendes Gas dar, das wie dieses, beim Zusammentreffen mit den Dämpfen der Chlorwasserstoffsäure weiße Nebel und mit der Säure selbst eine dem Salmiak ähnliche, zerfließliche Salzmasse bildet; das Gas ist leicht entzündlich, verbrennt mit gelber Flamme und wird schon bei einigen Graden unter 0° zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit verdichtet; es ist ausgezeichnet durch seine Löslichkeit in Wasser, welches bei 12°,5 sein 1150faches Volumen auflöst und worin ihm also alle übrigen Gase nachstehen. Die Auflösung zeigt im Allgemeinen gegen Metalloxyde dieselben Eigenschaften, wie das Amoniak, dem entsprechend es auch mit den Chloriden des Quecksilbers, Golds und Platins analoge Doppelverbindungen und mit den Säuren alle correspondirenden Salze bildet. Cyansaures Methylamin betrachtet man als den Harnstoff der Methylaminreihe, d. h. als Harnstoff, in welchem Methyl C_2H_3 ein Aeq. H substituirt hat.

Bimethylamin $C_4H_7N = (C_2H_3)_2\,.\,HN$ und Trimethylamin $C_6H_9N = (C_2H_3)_3N$ entstehen bei der Darstellung des Methylamins aus Jodmethyl und Ammoniak als Nebenprodukte in geringer Menge, zugleich neben Jodtetramethylammonium, welches letztere in flachen weißen Nadeln krystallisirt und beim Kochen mit Silberoxyd Jodsilber und Tetramethylammoniumoxydhydrat $C_8H_{12}NO\,.\,HO$ liefert, das sich, nach dem Verdampfen des Wassers im Vacuum in zerfließlichen, bitter schmeckenden Krystallen, von stark alkalischer Reaction absetzt. Die Basis ist aber nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Aethylamin $C_4H_7N = C_4H_5\,.\,H_2N$ (Aethylamid, Aethyliak) wird ebenfalls erhalten durch Einwirkung von Kali auf cyansaures Aethyloxyd, C_4H_5O, $C_2NO + 2\,KO,\ HO = 2\,KO,\ CO_2 + C_4H_7N$, und auf Aethylaminharnstoff $C_6H_8N_2O_2 + 2\,KO,\ HO = 2\,KO,\ CO_2 + C_4H_7N + H_3N$, von Ammoniak auf Jodäthyl $H_3N + C_4H_5J = C_4H_7N + HJ$, u. s. w. Flüssige bei 18° siedende Basis von 0°696 spec. Gew., die stark nach Ammoniak riecht und dieses aus seinen Verbindungen austreibt; es verbrennt mit gelblicher Flamme und verhält sich gegen die Metallsalzlösungen ähnlich dem Ammoniak, nur daß Thonerde und Nickeloxyd von ihm niedergeschlagen werden.

Biäthylamin $(C_4H_5)_2\ HN = C_8H_{11}N$ entsteht bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Aethylamin.

Triäthylamin $(C_4H_5)_3HN = C_{12}H_{15}N$ bildet sich unter dem Einfluß von Bromäthyl auf den vorigen Körper.

Teträthylammoniumoxydhydrat $(C_4H_5)_4NO . HO$ ist die durch Silberoxyd aus dem Jodteträthylammonium $(C_4H_5)_4NJ$ entstehende Base.

Propylamin $C_6N_9N = C_6H_7 . H_2N$ ist ein Destillationsprodukt des Narcotins oder Codeïns mit Kali und in der den vorhergehenden Körpern entsprechenden Weise noch nicht darstellbar, weil der dem Propylradikal zugehörige Alkohol noch unbekannt ist. Stark alkalische, dem Ammoniak sehr ähnlich riechende Flüssigkeit, nebenher von Fischgeruch, löst sich in Wasser leicht auf, schmeckt bitter und erzeugt, mit salpetrigsaurem Kali behandelt, wahrscheinlich Propyloxyd C_6H_7O, den Aether der Propylreihe.

Butylamin $C_8H_{11}N = C_8H_9 . H_2N$ (Petinin) kommt unter den Destillationsprodukten thierischer Stoffe, der Knochen, mit Methyl- und Aethylamin und andern Körpern gemengt vor. Seine Darstellung aus dem cyansauren Aether oder dem Jodvalyl (Butyl) ist noch nicht mitgetheilt worden, da man erst vor ganz kurzer Zeit den Butyl-(Valyl-)Alkohol aufgefunden hat. Das Butylamin ist eine farblose, stark lichtbrechende, scharf schmeckende und unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei 79° siedet, in Wasser auflöslich ist, alkalisch reagirt und Eisenoxyd- und Kupferoxydsalze niederschlägt.

Amylamin $C_{10}H_{13}N = C_{10}H_{11} . H_2N$ (Valeramin) bildet sich analog dem Methyl- und Aethylamin aus dem cyansauren Amyloxyd und dem Amylaminharnstoff durch Kali und aus dem Jodamyl durch Ammoniak. Diese Basis ist den vorigen wieder sehr ähnlich: farblos, flüssig, von Ammoniakgeruch, scharf brennendem und bitterem Geschmack, siedet bei 95° und verbrennt mit heller Flamme.

Biamylamin $C_{20}H_{23}N = (C_{10}H_{11})_2 . HN$ bildet sich bei der Einwirkung von Bromamyl auf Amylamin; Triamylamin $C_{30}H_{33}N = (C_{10}H_{11})_3N$ entsteht durch die Wirkung desselben auf Biamylamin. Analog wie oben kann auch Tetramylammoniumoxydhydrat $(C_{10}H_{11})_4NO . HO$ erhalten werden.

Außer den aufgeführten Basen gehören noch manche andere hierher, in welchen der Wasserstoff des Ammoniaks nicht durch einen und denselben Kohlenwasserstoff, sondern durch die verschiedenen Alkoholradikale vertreten ist, wofür schon oben Beispiele gegeben wurden.

Platinbasen.

Den Basen mit dem Typus des Ammoniaks schließen sich eng einige Platin enthaltende Verbindungen an, welche in jeder Beziehung basische Eigenschaften, zum Theil selbst stärkere als das Ammoniak, besitzen und als ein solches, gepaart mit Platinoxydul oder Platinoxychlorür, angesehen werden können. Sie entstehen durch die Einwirkung von Ammoniak oder Salpetersäure auf die Chlorplatinverbindungen, unter denen namentlich das Platinchlorür-Ammoniak $H_3N . PtCl$ (sogen. grünes Magnus'sches Salz) das Material zu den bestgekannten Basen dieser Art liefert. Diesem Salze ganz analoge Verbindungen hat man in der Methyl-, Aethylamin- und Anilinreihe erhalten, so

daß auch sie durch ähnliche Behandlung zu entsprechenden basischen Produkten Veranlassung geben.

Die Reiset'schen Basen. Aus der Lösung des Magnus'schen Salzes in Ammoniak schlägt Alkohol die Chlorverbindung der Basis nieder, aus welcher dieselbe durch Silberoxyd abgeschieden werden kann. Sie wurde die erste Reiset'sche Basis (Biplatosamin) genannt $PtN_2H_6O = PtO \cdot 2\,NH_3 = H_2NP + H_4NO$. Die zweite Reiset'sche Basis (Platosamin) $PtNH_3O = PtO \cdot H_3N$ ist der bei der Destillation der vorigen Base bei 100° zurückbleibende Körper. Die Gros'sche Basis $PtN_2H_6ClO = H_2N \cdot PtCl + H_4NO = PtClO + 2\,H_3N$ bildet sich beim Digeriren des Magnus'schen Salzes mit Salpetersäure. Gerhardts Platinamin hat die Zusammensetzung PtH_3NO_2.

Unter allen Metallen scheint vorzugsweise das Quecksilber geeignet zu sein, den Wasserstoff zu ersetzen; so läßt sich die aus der unmittelbaren Vereinigung von H_3N und HgO hervorgehende Basis Mercuramin $4\,HgO, H_3N, 2\,HO$ als Tetramercurammoniumoxydhydrat + Wasser betrachten, so wie die aus dem $HgCl$ und H_3N entstehende Verbindung als Chlormercurammonium $(H_3Hg)NCl$, und der weiße Präcipitat $HgH_2N, HgCl$ als Chlorbimercurammonium $(H_2Hg_2)NCl$ angesehen werden können. (Hofmann.)

Anilingruppe. Allgem. Formel: $C_nH_{n-5}N$.

Wir fassen in dieser Gruppe einige Amidbasen zusammen, von denen das Anilin die hervorragendste ist. Sie schließen sich der obigen allgemeinen Formel an und sind durch Reduktion derjenigen Nitroverbindungen entstanden, welche aus der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf die Kohlenwasserstoffe Benzol (Phenylwasserstoff), Toluol, Xylol, Cumol und Cymol hervorgingen. Die Basen sind Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, Cymidin, von denen nur die erste hier näher betrachtet werden soll.

Anilin $C_{12}H_7N = C_{12}H_5 \cdot H_2N$. Phenylamin (Kyanol, Benzidam, Krystallin) kommt, wie schon mehrfach erwähnt, im Steinkohlentheer neben den Basen Picolin, Leucolin und Pyrrolin vor. Zu seiner Gewinnung schüttelt man das Theeröl mit Salzsäure und destillirt über Aetzkalk, wobei das bei 182° übergehende Anilin ist. Doch ist diese Art der Gewinnung wenig vortheilhaft; man bereitet es daher besser dadurch, daß man gepulverten Indigo in siedende concentrirte Kalilauge einträgt und die hierdurch entstehende Lösung, welche die in Anilin übergehende Anthranilsäure $C_{14}H_7NO_4$ enthält, aus einer eisernen Retorte, die zuletzt bis zum Glühen erhitzt wird, destillirt. Auf Zusatz einer heißen alkoholischen Lösung von Oxalsäure bilden sich beim Erkalten Krystalle von oxalsaurem Salz, aus welchem nach dem mehrmaligen Umkrystallisiren die Base abgeschieden wird. Das Anilin ist eine klare, farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlich durchdringendem Geruch und scharfem, brennendem Geschmack; es hat ein spec. Gew. von 1,02, löst sich nur in geringer Menge in Wasser auf, leicht aber in Alkohol, Aether, Holzgeist, Aceton, fetten

und ätherischen Oelen; ist ein sehr gutes Auflösungsmittel für Schwefel, weniger für Phosphor und einige andere Körper. Das Anilin verdampft bei allen Temperaturen, siedet bei 182° und brennt mit leuchtender rußender Flamme. Die geringste Menge von unterchlorigsauren Salzen wird durch eine Spur Anilin tief purpurviolett gefärbt; Fichtenholz oder Hollundermark erhalten davon eine intensiv gelbe Färbung. Die Oxyde des Eisens, Zinks und Aluminiums werden vom Anilin aus ihren Salzlösungen gefällt; Platin und Palladiumchlorid bilden damit eine gelbe, Goldchlorid eine rothbraune Doppelverbindung; die Chloride von Antimon, Zinn und Quecksilber erzeugen weiße Doppelsalze mit Anilin, das außerdem noch mit Gerbstoff einen braunen Niederschlag hervorbringt.

Durch Salpetersäure geht das Anilin in Pikrinsäure, durch salpetrigsaures Silberoxyd in Phenylsäure über. Concentrirte Schwefelsäure läßt Sulfanilidsäure $HO . SO_3 ; C_{12}H_6N , SO_2$ entstehen, und unter dem Einfluß von Chlor, Brom, Jod und Untersalpetersäure bilden sich entweder unmittelbar oder auf indirectem Wege Substitutionsprodukte, in welchen 1, 2 oder 3 Aeq. H des Anilins vertreten sind, aber der Art, daß mit Zunahme der Menge des Substituts die basische Natur der Verbindung abnimmt. Nach der Formel des Chloranilins $C_{12} \left.\begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix}\right\} N$ und Bichloranilins $C_{12} \left.\begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} N$ sind die übrigen Formeln für Trichloranilin, Brom-, Bibrom- und Tribromanilin, Chlorbibromanilin, Jodanilin und Nitranilin leicht zu bilden. Ohne Elimination von H verbindet sich das Cyan direct mit Anilin zu einer neuen Base Cyananilin $C_{14}H_7N_2 = Cy , C_{12}H_7N$.

Durch die Einwirkung der Bromüre und Jodüre der Alkoholradikale können, wie bei dem Ammoniak, 1 oder 2 Aeq. H durch eben diese Radikale substituirt werden; so Aethylanilin $C_{12} \left.\begin{matrix} H_6 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N$, Biäthylanilin, Chloräthylanilin, Aethylnitranilin, Amyl- und Biamylanilin, Amyläthylanilin, Methyläthylanilin u. s. w.

Wasserfreies gasförmiges Chlor- oder Bromcyan in wasserfreies Anilin geleitet, erzeugt Melanilin $C_{26}H_{13}N_3$, wahrscheinlich eine gepaarte Basis, welche mit Säuren wohl krystallisirbare Salze bildet.

Ueber die aus den Anilinsalzen unter dem Einfluß der Wärme entstehenden Anile, Anilide und Anilidsäuren ist schon Seite 498 das Nothwendigste mitgetheilt worden. Ein besonderes Interesse unter den Aniliden hat das Carbanilamid $C_{14}H_8N_2O_2$, das sich als den Harnstoff der Anilinreihe, als Anilinharnstoff betrachten läßt. (Siehe Harnstoff.)

Der Abstammung nach, nämlich als Destillationsprodukte der Steinkohlen, schließen sich dem Anilin an das demselben isomere Picolin, Pyrrolin und Leucolin $C_{18}H_7N$, welches mit dem aus dem Chinin, Cinchonin und Strychnin bei der trockenen Destillation mit Kalihydrat gewonnenen Chinolin gleichbedeutend ist. Odorin, Olanin, Animin, Ammolin sind flüchtige, bei

der Destillation thierischer Stoffe auftretende Basen, welche erst wenig bekannt sind. Ferner gehören in die Reihe der sauerstofffreien Basen die schon erwähnten Naphtalidin $C_{20}H_9N$, Naphtidin $C_{10}H_5N$, Benzidin $C_{12}H_6N$.

Die Zahl derjenigen flüchtigen Basen, welche mehr als 1 Aeq. N enthalten, ist ziemlich klein. Es sind:

Amarin . .	$C_{42}H_{18}N_2$	Cyanäthin . .	$C_{18}H_{15}N_3$
Cyancumidin .	$C_{20}H_{13}N_2$	Melanilin . .	$C_{26}H_{13}N_3$
Cyantoluidin	$C_{16}H_9N_2$?	Metoluidin . .	$C_{30}H_{17}N_3$
Cyananilin .	$C_{14}H_7N_2$	Bicyanmelanilin	$C_{30}H_{13}N_5$
Diphenin . .	$C_{12}H_6N_2$?	Melamin . .	$C_6H_6N_6$
Lophin . .	$C_{46}H_{17}N_2$		
Sinnamin .	$C_8H_6N_2$		
Nicotin . .	$C_{20}H_{14}N_2$		

Von diesen bilden sich die Cyanverbindungen durch directes Zusammentreten des Cyans mit der betreffenden Basis, das Diphenin aus dem Dinitroazobenzid [$C_{24}H_8(NO_4)_2N_2$] beim Kochen mit Alkohol und Schwefelammonium; Lophin ist in dem bei der Destillation des Hydrobenzamids bleibenden Rückstande enthalten; Sinnamin ist ein Zersetzungsprodukt des Thiosinnamins beim Kochen mit Bleioxydhydrat; Cyanäthin bildet sich bei der Behandlung von Cyanäthyl mit Kalium neben Aethylwasserstoff; und Metoluidin entsteht bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Toluidin in der Wärme. Die übrigen Basen haben schon an andern Orten Erwähnung gefunden, außer dem in der Natur vorkommenden Nicotin, dem sich noch das nur 1 Aeq. N enthaltende und ebenfalls in Pflanzen präexistirende Coniin passend hier anschließt.

Nicotin $C_{20}H_{14}N_2$ ist in den Tabaksblättern an eine Säure gebunden enthalten, je nach der Sorte zu 2 bis 8 Proc., und wird daraus erhalten, wenn man den eingedampften wässerigen Extract mit Alkohol auszieht, denselben wieder verdunstet und diese Operation mehrmals wiederholt, darauf Kali zusetzt und mit Aether schüttelt, in welchem das Nicotin auflöslich ist. Wird nun das Ganze der Destillation unterworfen, so geht zunächst der Aether über; wenn dann auch Ammoniak und Wasser sich verflüchtigt haben, und die Temperatur auf 180° gestiegen ist, unterstützt man die Flüchtigkeit des Nicotins durch einen durch den Apparat geleiteten Strom von Wasserstoffgas, wobei es als eine farblose, ölartige Flüssigkeit von 1,048 spec. Gew. und 245° Siedepunkt erhalten wird. Es hat namentlich beim Erwärmen einen stark tabakartigen Geruch, einen scharfen und brennenden Geschmack und ist sehr giftig. Der Tabakrauch enthält dieses Alkaloïd in nicht geringer Menge. Es löst sich leicht auf, reagirt alkalisch und schlägt die Oxyde des Mangans, Eisens und Silbers aus deren Salzen nieder.

Coniin $C_{16}H_{16}N$ oder $C_{17}H_{17}N$ oder $C_{16}H_{15}N$ ist in allen Theilen des Schierlings, Conium maculatum, besonders aber in dem Samen dessel-

ben enthalten, welcher zerquetscht und mit Kalilauge destillirt wird. Neutralisirt man dann das Uebergegangene mit verdünnter Schwefelsäure, und dampft vorsichtig bis zur Syrupconsistenz ein, so läßt sich mit ätherhaltigem Alkohol das schwefelsaure Salz ausziehen, aus welchem nach dem Verdunsten des Alkohols durch Destillation mit Kali das Coniin abgeschieden werden kann, das noch einmal über Chlorcalcium rectificirt werden muß. Sehr giftige farblose ölartige Flüssigkeit von höchst unangenehmem, zu Thränen reizendem Geruch und sehr scharfem, ekelhaftem Geschmack; spec. Gew. = 0,89, siedet bei 170°; in Wasser nicht so leicht auflöslich als in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen. Das Coniin löst Schwefel und Phosphor auf, auch Chlorsilber und Silberoxyd, und schlägt viele Metallbasen aus ihren Salzen nieder. Durch die Einwirkung oxydirender Mittel geht es in Buttersäure über.

Von einem Hauptcharakter der organischen Basen, nämlich durchgängig stickstoffhaltig zu sein, weichen einige Verbindungen ab, die, indem ihnen die übrigen Kriterien einer organischen Basis vollständig eigen sind, hiermit aufgezählt werden müssen. Es sind die von Bunsen entdeckten Kakodyloxyd (Seite 446) und Kakoplatyloxyd, welches letztere bis jetzt nur in seiner Verbindung mit Schwefelsäure und den Salzbildern bekannt ist, z. B. $C_4H_6AsPtO . O, SO_3$ und $C_4H_6AsPtOCl$ und bei der Einwirkung von Platinchlorid auf Kakodylchlorür entsteht. Stibäthyl $C_{12}H_{15}Sb$ bildet sich bei der Reaction des Jodäthyls auf Antimonkalium und kann mit Säuren verbunden werden. P. Thénard erhielt durch die Einwirkung von Methylchlorür auf Phosphorcalcium eine Reihe von Körpern, von denen derjenige, welcher die Zusammensetzung C_6H_9P hat (Trimethylophosphin, Hofmann) alkalische Reaction zeigt. Die andern haben nach dem Entdecker die Formel C_4H_6P und C_2H_3P. Vielleicht ist, wie Hofmann meint, C_4H_6P in C_4H_7P, d. i. Bimethylophosphin umzuändern. Auch die Aethylreihe liefert nach Thénard entsprechende Verbindungen.

Sauerstoffhaltige Basen.

Die wichtigsten allgemeinen Charaktere der sauerstoffhaltigen Basen sind die, daß sie mit wenigen Ausnahmen wie z. B. das Furfurin, nicht flüchtig sind und großentheils Metalloxyde aus ihren Salzlösungen niederschlagen. Einige sind sogar stärkere Basen als das Ammoniak. Es sollen die sauerstoffhaltigen Pflanzenbasen den Thierbasen in dem Folgenden vorangeschickt werden.

Chinin $C_{20}H_{12}NO_2 = \overset{+}{Ch}$ ist in der Chinarinde, der Rinde der in Südamerika wachsenden Cinchona-Arten neben Cinchonin, Chinasäure $C_{14}H_{10}O_{10} + 2\,HO$, Chinagerbsäure, Farbstoffen u. s. w. enthalten. Von den im Handel vorkommenden grauen, gelben und rothen Sorten enthält die gelbe am meisten Chinin (über 3 Proc.) und die graue die größere Menge

(bis zu 3 Proc.) Cinchonin. Man erhält die beiden Basen, indem man die gepulverte Rinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahirt, den Auszug etwas eindampft und mittelst eines Alkalis die Alkaloïde niederschlägt, welche dann wieder in heißem Weingeist aufgelöst werden. Die aus dieser Lösung zuerst ansetzenden Krystalle sind Cinchonin; die aus der Mutterlauge zusammen herauskrystallisirenden Chinin und Cinchonin können durch Aether getrennt werden, worin letzteres unlöslich ist. Das Chinin krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln, welche 3 Aeq. HO enthalten, die beim Erhitzen auf 120° fortgehen. Es ist in kaltem Wasser wenig auflöslich, schmeckt sehr bitter, reagirt alkalisch und wird durch Alkalien, Gerbstoff, Oxal- und Weinsteinsäure amorph niedergeschlagen. Platinchlorid bildet damit eine gelbe Doppelverbindung. Das schwefelsaure Salz enthält verschiedene Mengen von Wasser, so daß man unterscheiden muß zwischen dem leichter löslichen $C_{20}H_{12}NO_2 . HO, SO_3 + 7 HO$ und $2 (C_{20}H_{12}NO_2) HO . SO_3 + 6 HO$; letzteres ist also ein halbschwefelsaures Salz.

+

Cinchonin $C_{20}H_{12}NO = Cin$ bildet dünne kleine Nadeln, welche in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer auflöslich sind, und in Aether fast gar nicht; es schmeckt sehr bitter und läßt sich, ganz vorsichtig erhitzt, zum Theil unzersetzt sublimiren, ohne Wasser abzugeben. Die Salze des Cinchonins krystallisiren leichter und sind auch leichter auflöslich, als die der vorigen Basis.

Chinoïdin ist in der Mutterlauge vorhanden, aus welcher die beiden vorigen Alkaloïde abgeschieden sind und wird durch kohlensaures Alkali als ein harzartiger weißer Körper gefällt. Es soll ein Gemenge von Chinin und Cinchonin sein.

Cinchovatin (Aricin) ist, als von den obigen Basen verschieden, in der Rinde von Cinchona ovata, aufgefunden worden.

Werden Chinin und Cinchonin mit Kalihydrat geschmolzen, so bildet sich Chinolin oder Leucolin.

Man unterscheidet das Chinin von der Schwesterbase dadurch, daß nur ersteres in Aether auflöslich ist, daß die Auflösung seines schwefelsauren Salzes in Chlorwasser auf Zusatz von Ammoniak smaragdgrün gefärbt wird, daß die Lösung des Cinchonins den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenkt, und daß allein die Chininsalze in Kalkwasser auflöslich sind. Die Salze der Chinabasen, namentlich des Chinins, finden besonders als fieberstillendes Mittel arzneiliche Anwendung. Wegen des hohen Preises werden dieselben im Handel sehr häufig verfälscht mit: Salicin, das sich durch Zusatz von Schwefelsäure roth färbt, mit Mannit, den Kohlenhydraten, unorganischen Salzen, selbst Kreide, Borsäure und Oxalsäure.

Opium, der eingetrocknete Milchsaft der noch nicht gereiften grünen Mohnköpfe (Papaver somniferum, Asien) ist hart, braun, harzartig, auf

dem Bruche glänzend, von starkem betäubendem Geruch und lange nachschmeckender Bitterkeit, enthält die Alkaloïde Morphin, Narcotin, Codeïn, Narceïn, Thebaïn, Papaverin, das indifferente stickstofffreie Meconin $C_{10}H_5O_4$, die an jene Basen und außerdem noch an Kalk- und Talkerde gebundene Mekonsäure $C_7HO_6 + 3\,HO$, ein Harz, Fett, flüchtiges Oel, und die andern gewöhnlichen Pflanzenstoffe. Um diese Alkaloïde aus dem Opium darzustellen, löst man den wässerigen bis zur Syrupconsistenz eingedampften Auszug wieder in der geringsten Menge Wasser auf, wodurch die Morphinsalze vollständig, die Narkotinsalze dagegen nur in sehr geringer Menge in die Flüssigkeit übergehen, und setzt ungefähr den dritten Theil des zur vollständigen Fällung der Auflösung nöthigen Ammoniaks zu. Narcotin und ein Theil des Morphins fallen mit sämmtlichen färbenden Substanzen nieder, so daß nun aus der klaren Flüssigkeit durch Zusatz des übrigen Ammoniaks alles Morphin niedergeschlagen werden kann, das man mit Weingeist von 0,936 spec. Gew. von seinen harzigen Verunreinigungen befreit und dann in siedendem stärkerem Weingeist auflöst und durch dessen Verdampfen vollständig herauskrystallisiren läßt. — Aus dem mit wenig Wasser behandelten Auszug wird das Narcotin mit Aether, worin es auflöslich ist, getrennt, die Mekonsäure durch Chlorcalcium oder Barytwasser beseitigt und deren Ueberschuß durch Eindampfen mit kohlensaurem Kali wieder entfernt. Nachdem nun wieder mit Wasser aufgenommen und abfiltrirt worden ist, scheidet sich nach einigen Tagen das der basischen Eigenschaften fast ganz ermangelnde Narceïn $C_{28}H_{20}NO_{12}$ krystallinisch aus, und es kann nun endlich noch das Mekonin nach Eindampfen dieser Mutterlauge und Ausziehen des Rückstands mit Aether erhalten werden. Die Reste von der Darstellung des Morphins enthalten das Codein und das Papaverin. Thebaïn kann aus dem wässerigen Opiumextract durch Kalkmilch niedergeschlagen, und so getrennt werden. Das Opium wirkt durch seine Alkaloïde giftig und schlafbringend.

Morphin $C_{34}H_{19}NO_6$, $\overset{+}{=}$ Mo, krystallisirt in farblosen, glänzenden Säulchen mit 2 Aeq. Wasser, welche beim Erhitzen entweichen, worauf bei einer allmälig gesteigerten Temperatur die nun blind gewordenen Krystalle zu schmelzen beginnen. Die Masse wird dann purpurroth und verbrennt mit rother Flamme. In kaltem Wasser löst es sich kaum, auch in siedendem nur schwer; von kaltem Alkohol bedarf es 40 Theile, vom kochendem 24 Theile zu seiner Auflösung. In Aether ist es unlöslich. Flüchtige und fette Oele, Alkalien, auch Kalkerdehydrat versetzen es in Lösung. Es bildet krystallisirbare, sehr bitter schmeckende, leicht auflösliche Salze, welche mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung annehmen. Salpetersäure färbt Morphin und die Morphinsalze roth, salpetersäurehaltige Schwefelsäure grün. Jodsäure zersetzt sich in Berührung damit unter Ausscheidung von Jod. Mit Natronkalk erhitzt, bildet sich aus dem Morphin Methylamin.

Das Narkotin $C_{46}H_{25}NO_{14} = \overset{+}{N}$, krystallisirt in kleinen glänzenden Prismen mit Wassergehalt, der beim Schmelzen der Krystalle bei 170° entweicht. In kaltem Wasser ist es unlöslich, sehr wenig löslich in siedendem; auch warmer Alkohol und Aether lösen nicht viel davon auf, und Alkalien, Kalkerdehydrat und Kalksalzlösung gar nichts. Seine Salze krystallisiren, sind auflöslich, schmecken sehr bitter, drehen das polarisirte Licht nach rechts und werden von salpetersäurehaltiger Schwefelsäure roth gefärbt. Das Narkotin ist eine weniger starke Base, als das Morphin und auch von schwächeren Wirkungen auf den thierischen Körper.

Bei der Behandlung des Narkotins mit Schwefelsäure und Braunstein oder mit einer größeren Quantität von Platinchlorid, als zur Erzeugung der Platindoppelverbindung erforderlich ist, bildet sich die kräftigere Basis Cotarnin $C_{26}H_{13}NO_6$ neben Opiansäure $C_{20}H_9O_9 + HO$, und bei Anwendung von weniger Platinchlorid Narkogenin $C_{36}H_{19}NO_{10}$, das bis jetzt aber nur in einer Platindoppelverbindung erhalten wurde. Die Opiansäure, selbst in zwei isomeren Zuständen auftretend, gibt unter dem Einfluß verschiedener Agentien zum Entstehen neuer Säuren Veranlassung.

Das Codeïn $C_{36}H_{21}NO_6 = \overset{+}{Cd}$ krystallisirt in farblosen glänzenden Octaëdern mit 2 HO, welche beim Erhitzen noch vor der Schmelztemperatur entweichen. Es ist in heißem Wasser, in Alkohol und Aether, aber nicht in Alkalien auflöslich und zeigt keine der bei dem Morphin und Narkotin angegebenen charakteristischen Reactionen. Mit Säuren bildet es krystallisirbare Salze. Seine narkotischen Wirkungen auf den Thierkörper sind schwächer, als die des Morphins.

Das Narceïn $C_{28}H_{20}NO_{12} = \overset{+}{Na}$ bildet farblose, dünne Säulchen, die in der Hitze schmelzen, sich in Wasser uud Aether wenig, wohl aber in Alkohol lösen, und einen bittern Geschmack erregen. Zu Säuren hat es keine sehr bemerkliche Verwandtschaft und wird durch nicht zu sehr gewässerte unorganische Säuren, wie namentlich Salzsäure, blau gefärbt, was bei Gegenwart von zu vielem Wasser aber nicht eintritt.

Das Thebaïn $C_{25}H_{14}NO_3$, Papaverin $C_{40}H_{21}NO_8$ und noch einige andere in dem Opium aufgefundene Alkaloïde sind noch wenig gekannt.

In den Strychnosarten, namentlich in Strychnos Ignatia, Strychnos nux vomica, Strychnos colubrina und in dem Pfeilgifte von Strychnos tieuté, womit die Eingeborenen auf Borneo ihre Pfeile vergiften, sind zwei sehr stark giftige Alkaloïde, Strychnin und Brucin, enthalten. Zu ihrer Darstellung und Trennung von einander extrahirt man das Pulver der nux vomica mit angesäuertem heißem Wasser, schlägt mit Kalkmilch nieder und nimmt aus dem entstandenen Niederschlag die beiden Basen mit Alkohol auf, woraus zuerst hauptsächlich das Strychnin, dann beide gemengt und zuletzt aus der concentrirten Mutterlauge nur Brucin herauskrystallisirt.

Das Strychnin $C_{42}H_{22}N_2O_4 = \overset{+}{Sr}$ bildet glänzende Octaeder von sehr bitterem Geschmack, löst sich kaum in kaltem Wasser, sehr wenig in heißem und auch nicht bedeutend in Alkohol und Aether, am besten in verdünntem Weingeist; es ist unschmelzbar und bildet meist krystallisirbare leicht lösliche Salze, welche beim Erhitzen mit Jodsäure violett gefärbt werden. Die geringste Menge Strychnin mit concentrirter Schwefelsäure und etwas Braunstein, oder Bleisuperoxyd, oder saurem chromsaurem Kali zusammengebracht, bewirkt eine blaue Färbung, die durch violett und roth zuletzt ins Gelbe übergeht. Mit schmelzendem Kalihydrat behandelt, liefert das Strychnin Leucolin. Dreht links und ist sehr giftig.

Das Brucin $C_{46}H_{26}N_2O_8$? mit 7 HO krystallisirend, ist schmelzbar, von sehr bitterem Geschmack, löst sich gar nicht in Aether und fetten Oelen, in Wasser sehr wenig, besser in Alkohol. Salpetersäure löst es mit intensiv rother Farbe auf, die auf Zusatz von Zinnchlorür in violett übergeht. Es ist etwas minder giftig als Strychnin und seine Lösungen drehen, wie dieses, das polarisirte Licht nach links.

Caffeïn $C_{16}H_{10}N_4O_4$ (Theeïn, Guaranin) ist in dem Kaffee und dem Thee, ferner in den Blättern von Ilex paraguayensis und in der Guarana, welche in Südamerika aus den Früchten von Paullinia sorbilis bereitet wird, enthalten und wird aus dem wässerigen Auszug der Kaffeebohnen und der Theeblätter gewonnen, indem man denselben mit essigsaurem Bleioxyd fällt, das überschüssige Bleioxyd aus der abfiltrirten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entfernt und zur Krystallisation eindampft. Es bildet seidenglänzende feine Nadeln, die beim Erhitzen ihren Wassergehalt abgeben, bei 170° schmelzen und bei 384° unzersetzt sublimiren; sein Geschmack ist bitter. In kaltem Wasser, Alkohol und Aether löst es sich weniger, als in heißem Wasser, Säuren und alkalischen Flüssigkeiten; verändert im gewöhnlichen Sinne die Pflanzenfarben nicht und ist eine nur sehr schwache Basis, die keine wohlausgesprochenen Salze bildet.

Das Theobromin $C_{14}H_8N_4O_4$ ist in den Bohnen von Theobroma Cacao enthalten, aus denen es in ähnlicher Weise, wie die vorige Basis dargestellt wird. Es stellt ein weißes krystallinisches Pulver dar, das hauptsächlich in heißem Wasser, Alkohol und Aether auflöslich ist, nicht alkalisch reagirt, aber mit Säuren krystallisirbare Salze bildet.

Von den übrigen sauerstoffhaltigen Pflanzenalkaloïden nennen wir nur noch: Piperin $C_{34}H_{19}NO_6$, in den Beeren von Piper longum und Piper nigrum; Chelerythrin $C_{37}H_{16}NO_8$ und Chelidonin $C_{40}H_{20}N_3O_6$ in Chelidonium majus; Veratrin $C_{34}H_{22}NO_6$; Jervin $C_{60}H_{45}N_2O_5$ und Sabadillin $C_{20}H_{13}NO_6$ im Samen von Veratrum Sabadilla; Atropin $C_{34}H_{23}NO_6$ in Atropa Belladonna; Emetin in der Wurzel von Cephaëlis Ipecacuanha; Colchicin in Colchicum autumnale; Hyoscyamin in Hyoscyamus niger und albus; Sola-

nin $C_{84}H_{73}NO_{28}$ in den Solanum-Arten und den Keimen der Kartoffeln; Aconitin $C_{60}H_{27}NO_{14}$ in den Aconitum-Arten; Delphinin $C_{27}H_{19}NO_7$ und Staphysaïn $C_{32}H_{33}NO_4$ in den Körnern von Delphinium staphisagria; Berberin $C_{42}H_{18}NO_9$ in der Wurzel von Berberis vulgaris; Bebeerin $C_{35}H_{20}NO_6$ und Sipeerin in der Rinde von Nectandra Rodieï; Corydalin in der Wurzel der Corydalis- und Aristolochia-Arten; Pelosin $C_{36}H_{21}NO_6$ und Pereirin in Cissampelos Pereira; Harmin $C_{27}H_{12}N_2O_2$ und Harmalin $C_{27}H_{14}N_2O_2$ in den Samen von Peganum Harmala u. s. w.

Durch seine Zusammensetzung steht das Alanin $C_6H_7NO_4 = C_6H_5O_4, H_2N$, welches interessanter Weise beim Zusammentreffen von Aldehydammoniak mit wasserfreier Blausäure gebildet wird, zu einigen Basen in Beziehung, welche der allgemeinen Formel $C_nH_{n+1}NO_4$ folgen. Es umfaßt diese Gruppe bis jetzt Glycin, Alanin, Sarkosin und Leucin, welche, ausgenommen das Alanin, aus thierischen Stoffen künstlich darstellbar sind.

Das Glycin $C_4H_5NO_4 = C_4H_3O_4, H_2N$ (Glycocoll, Glycocin, Leimsüß) kommt in einigen Produkten des Thierkörpers wie: Leim, Hippursäure, Cholsäure in gepaarter Form, als Paarling, vor, aus denen es vermittelst Säuren oder Alkalien abgeschieden werden kann. Im freien Zustande ist es noch nicht aufgefunden worden. Unter dem Einfluß von Säuren spaltet sich die Hippursäure (S. 547) in Benzoësäure und Glycin, die Cholsäure (S. 541) in Choloïdinsäure und Glycin. Aus dem Leim stellt man es mittelst Säuren oder Alkalien dar. Man kocht den Leim so lange mit Kalilauge, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, neutralisirt darauf mit Schwefelsäure, dampft ein, extrahirt den Rückstand mit Alkohol, worauf beim Verflüchtigen desselben zuerst das Glycin, dann Leucin heraus krystallisirt. Vortheilhafter ist die Bereitung aus der Hippursäure, welche längere Zeit hindurch mit starker Salzsäure gekocht wird, deren Ueberschuß sowie die gebildete Benzoesäure durch Abdampfen größtentheils verflüchtigt und durch Digeriren mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat in unlösliche Verbindungen übergeführt werden. Nach Beseitigung des in Lösung befindlichen Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff krystallisirt beim Eindampfen das Glycocoll mit 1 Aeq. Wasser heraus. Es hat einen süßen Geschmack, ist in Wasser, aber nicht in Alkohol und Aether auflöslich, schmilzt, ohne Wasser abzugeben, bei 178°, worauf es aber zersetzt wird, und gibt mit Säuren krystallisirbare, sauer reagirende Salze. Es verbindet sich aber auch mit Basen nach Art der Säurehydrate und geht mit Salzen ebenfalls krystallisirbare Verbindungen ein. Sein Verhalten, durch salpetrige Säure in eine Säure von der Zusammensetzung $= C_4H_4O_6$ überzugehen, unterstützt die Annahme, nach welcher das Glycin mit seinem Homologen als Amidbase zu betrachten ist. Beim Erhitzen des Glycocolls mit concentrirter Kalilauge, Barythydrat oder Bleioxyd entwickelt es NH_3 und färbt sich intensiv feuerroth, welche Farbe beim längeren Erhitzen wieder verschwindet.

Das Leucin $C_{12}H_{13}NO_4$ (Aposepedin, Käseoxyd) entsteht, wie schon angegeben wurde, neben dem Glycin aus Leim bei der Einwirkung der Alkalien

auf Horn, durch den Fäulnißprozeß des Käses wie des Klebers und beim Kochen der eiweißartigen Körper mit Säure oder einem Ueberschuß von Kalilauge, so lange als sich noch NH_3 entwickelt und die bräunlich gewordene Flüssigkeit gelb zu werden beginnt. Man verdünnt nun mit Wasser, neutralisirt mit Essigsäure, wobei sich viel Kohlensäure entwickelt, filtrirt, dampft zur Krystallisation ein und zieht die fremden Stoffe, worunter Tyrosin, mit Alkohol aus, in welchem das Leucin wenig auflöslich ist. Es bildet weiße perlmutterglänzende Blättchen, welche sich in Wasser, Säuren und Alkalien leicht, in Aether gar nicht auflösen, geruch- und geschmacklos sind, bei 170° unverändert sublimiren, mit Säuren aber keine wohl ausgesprochenen Salze liefern. Mit Salpetersäure bildet das Leucin die Leucinsalpetersäure $C_{12}H_{13}NO_4 . HO, NO_5$, welche mit Basen detonirende Salze erzeugt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat treten auf: Wasserstoff, Ammoniak, Kohlensäure, Valeriansäure und Buttersäure, bei der Destillation mit Schwefelsäure und Braunstein oder Bleisuperoxyd: Kohlensäure und Valeronitril, unter der Einwirkung von Bleisuperoxyd allein: Valeronitril, Butyral und Ammoniak. Eine wässerige Lösung von Leucin geht bei der Einwirkung von salpetriger Säure unter Stickstoffentwickelung in Leucinsäure $C_{12}H_{12}O_6$ über, ein Verhalten, wodurch das Leucin als Amidbase charakterisirt erscheint.

Das Tyrosin $C_{18}H_{11}NO_6$ auf die angegebene Weise neben dem Leucin aus den Albuminsubstanzen entstehend, bildet seidenglänzende feine Nadeln und unterscheidet sich von dem Leucin dadurch, daß es in Wasser schwer und in Alkohol leicht auflöslich ist, sich nicht sublimiren läßt, mit Salpetersäure ein Substitutionsprodukt Nitrotyrosin $C_{18}(H_{10}NO_4)NO_6$ und mit Hyperoxyden und Schwefelsäure keine entsprechenden flüchtigen Produkte liefert. Mit Säuren bildet es keine bestimmten Salze.

Das Sarkosin $C_6H_7NO_4$, also isomer mit Alanin, Lactamid und Urethan, entsteht beim anhaltenden Kochen von reinem Aetzbaryt mit Kreatin neben Kohlensäure und Ammoniak in farblosen Krystallen, die sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und gar nicht in Aether lösen, nicht alkalisch reagiren, einen süßlich scharfen, hintennach metallischen Geschmack haben, über 100° schmelzen und sich unverändert sublimiren lassen. Es bildet mit Säuren krystallisirende Salze, ist sonst aber eine schwache Basis.

Das Kreatinin $C_8H_7N_3O_2$ kommt in geringer Menge im Menschenharn, sowie in der Fleischflüssigkeit vor und bildet sich außerdem bei der Zersetzung des Kreatins (S. 535), wenn man dieses mit concentrirter Salzsäure zur Trockene verdampft, den Rückstand mit Wasser und Bleioxydhydrat kocht, abfiltrirt, das Filtrat mit Blutkohle digerirt und zur Krystallisation eindampft. Um das Kreatinin aus Menschenharn darzustellen, neutralisirt man diesen mit Kalkmilch, versetzt zur Abscheidung der Phosphorsäure mit Chlorcalcium, dampft zur Krystallisation ein, filtrirt und setzt zu dem Filtrate eine ganz concentrirte Chlorzinklösung, worauf nach einigen Tagen sich Kreatinin-Chlorzink in warzen-

förmigen Körnern abscheidet, das nach dem Reinigen in kaltem und Lösen in kochendem Wasser mit Bleioxydhydrat bis zur alkalischen Reaction behandelt wird, wodurch sich Chlor und Zink abscheiden. Filtrirt man nun ab, kocht mit Blutkohle und dampft abermals zur Krystallisation ein, so schießt zuerst Kreatin, später Kreatinin an, das durch Alkohol, worin es viel leichter auflöslich ist als das Kreatin, von diesem getrennt werden kann. Aus der Fleischflüssigkeit erhält man es, wenn man die von dem daraus abgeschiedenen Kreatin herstammende Mutterlauge mit Alkohol extrahirt, Chlorzink hinzusetzt und sonst wie vorher verfährt. — Es bildet farblose, durchsichtige, perlmutterglänzende Krystalle, die sich leicht in siedendem Wasser und Alkohol auflösen. Die concentrirte Lösung schmeckt kaustisch, reagirt alkalisch und treibt Ammoniak aus. Mit Säuren bildet es krystallisirende Salze, von denen das salzsaure Kreatinin mit Platinchlorid eine in großen, morgenrothen Säulen krystallisirende Doppelverbindung liefert.

Der Harnstoff $C_2H_4N_2O_2$ (Urenoxydammoniak, Urea) ist ein Bestandtheil des Menschenharns, hauptsächlich aber des Harns der größeren vierfüßigen Raubthiere; er ist aber auch in den niederen Thierklassen vorhanden und im Blute, in der Nierenflüssigkeit, im menschlichen Fruchtwasser und in anderen Flüssigkeiten des Thierkörpers aufgefunden worden. Aus dem Harn gewinnt man ihn, wenn man diesen bis zur Syrupdicke eindampft, unter starker Abkühlung mit concentrirter Salpetersäure, die ganz frei von salpetriger Säure sein muß, versetzt, und die aus salpetersaurem Harnstoff bestehende, von der Flüssigkeit durch Abtropfen und Auspressen möglichst befreite Masse nach ihrem Wiederauflösen in Wasser durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und die Salpetersäure vermittelst kohlensaurem Baryt abscheidet. Aus der eingedampften Lösung zieht man den Harnstoff mit Alkohol aus und läßt ihn daraus krystallisiren.

Wöhler lehrte den Harnstoff auch künstlich erzeugen; es war das erste Produkt der künstlichen Bildung eines von der Natur hervorgebrachten Stoffs in den chemischen Laboratorien. Der Harnstoff ist nämlich vollkommen isomer mit dem cyansauren Ammoniumoxyd, das sich schon bei der Krystallisation oder beim Erwärmen zu Harnstoff umsetzen kann. Die ergiebigste Methode der Darstellung ist die, daß man 8 Th. getrocknetes Blutlaugensalz und 3 Th. kohlensaures Kali bei schwacher Rothglühhitze zusammenschmilzt und nach und nach $18^3/_4$ Th. Mennige einträgt. Das nach dem Erkalten in Wasser aufgelöste, cyansaure Kali wird mit einer concentrirten Lösung von 8 Th. schwefelsauren Ammoniumoxyds vermischt und die Flüssigkeit im Wasserbade bis zum Krystallisationspunkt des schwefelsauren Kalis abgedampft, nach dessen Entfernung aus der weiter eingeengten Lösung der Harnstoff herauskrystallisirt, den man mit Alkohol auszieht.

Der Harnstoff krystallisirt in langen schmalen vierseitigen Prismen, die farb- und geruchlos sind, einen kühlenden Geschmack besitzen, an feuchter Luft zerfließen, keine alkalische Reaction zeigen, in Wasser sehr leicht, auch in Alkohol,

nicht aber in Aether und flüchtigen Oelen auflöslich sind. Er schmilzt bei 120° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Seine basischen Eigenschaften sind unbedeutend; er kann sich mit Säuren, Basen und Salzen verbinden, ohne die beiden erstern zu neutralisiren, denn seine Salze röthen blaues Lakmus. Diejenigen, welche mit Sauerstoffsäuren entstanden sind, enthalten 1 Aeq. nicht abscheidbares Wasser, das, wenn man den Harnstoff nach der Theorie von Berzelius als eine gepaarte Ammoniakverbindung ansehen will, zur Verwandlung des NH_3 in NH_4O innerhalb seiner Paarung nothwendig ist. In dem Paarling nahm Berzelius die Existenz eines ternären Radikals Uren C_2NH an, dessen Bioxyd Urenoxyd $C_2NH . O_2$, mit NH_3 verbunden, den Harnstoff ausmache, dem er daher den Namen Urenoxyd-Ammoniak gab. Andere Chemiker (Dumas, Gmelin) rechnen ihn zu den Amiden, und zwar dem Oxamid $H_2N . C_2O_2$ in der Hinsicht nahe stehend, daß der Harnstoff nur 1 Aeq. Amid H_2N mehr enthalte $= 2\,H_2N + C_2O_2$. Mitscherlich betrachtet den Harnstoff als Carbonamid $H_2N . CO$, allein sein Atomgewicht hat sich als doppelt so hoch erwiesen. — Man hat eine Reihe von Alkaloïden aufgestellt, welche in ihrer Constitution dem Harnstoff, als ihrem Prototypen, folgen und mit dem gemeinsamen Namen Harnstoffe bezeichnet werden. Mit Benutzung der Dumas'schen Formel für den gewöhnlichen Harnstoff hat Hofmann diese Alkaloïde in folgender Weise zusammengestellt:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}H_2\\CO\end{matrix}\right\}N,\ \left.\begin{matrix}H_2\\CO\end{matrix}\right\}N}_{\text{Harnstoff}}\qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}H_2\\CO\end{matrix}\right\}N,\ \left.\begin{matrix}H\\C_2H_3\\CO\end{matrix}\right\}N}_{\text{Methylaminharnstoff}},\qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}H_2\\CO\end{matrix}\right\}N,\ \left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\\CO\end{matrix}\right\}N}_{\text{Aethylaminharnstoff}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}H_2\\CO\end{matrix}\right\}N,\ \left.\begin{matrix}H\\C_{10}H_{11}\\CO\end{matrix}\right\}N}_{\text{Amylaminharnstoff}}\qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}H_2\\CO\end{matrix}\right\}N,\ \left.\begin{matrix}H\\C_{12}H_5\\CO\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilinharnstoff}}\qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\C_{12}H_5\\CO\end{matrix}\right\}N,\ \left.\begin{matrix}H\\C_{12}H_5\\CO\end{matrix}\right\}N}_{\text{Flavin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}H\\C_6H_5\\CO\end{matrix}\right\}N,\ \left.\begin{matrix}H\\C_6H_5\\CO\end{matrix}\right\}N}_{\text{Sinapolin}}\qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\\CS\end{matrix}\right\}N,\ \left.\begin{matrix}H\\C_6H_5\\CS\end{matrix}\right\}N}_{\text{Thiosinnamin.}}$$

Diese bei den flüchtigen Basen schon erwähnten Harnstoffe entstehen einfach, analog dem gewöhnlichen Harnstoff, beim Eindampfen der cyansauren Ammoniakbasen, so daß die Zusammensetzung eines solchen davon abhängt, wieviel Wasseräquivalente des Ammoniaks substituirt sind.

Beim Erhitzen mit geschmolzenem Kalihydrat oder mit concentrirten Mineralsäuren zersetzt sich der Harnstoff unter Aufnahme von 2 HO in Kohlensäure und Ammoniak. Salpetrige Säure zerlegt ihn in der Kälte in salpetrigsaures Ammoniak und Cyansäure, in der Wärme in kohlensaures Ammoniak, Stickstoff und Wasser. Salzsäure verändert ihn nicht. Mit Ferment (Hefe, namentlich Blasenschleim) in Berührung zerfällt er ebenfalls in CO_2 und NH_3.

Der trockenen etwas raschen Destillation unterworfen scheint der Harnstoff durch das entweichende Ammoniakgas zu sieden und es bleibt Cyansäure, hauptsächlich Cyanursäurehydrat übrig. Langsamer und nicht über 170° erhitzt, bilden sich außer diesen Körpern auch noch Biuret und ein nicht in Wasser löslicher pulverförmiger Körper, die Melanurensäure $C_6H_4N_4O_4$. Das Biuret $C_4H_5N_3O_4 + 2\,HO = \underbrace{2\,(C_2HN\,.\,O_2)}_{\text{Urenoxyd}} + NH_3$ wird krystallisirt erhalten, wenn nach Entfernung des Cyanursäurehydrats mittelst basisch essigsauren Bleioxyds und Beseitigung des Ueberschusses hiervon durch Schwefelwasserstoff die wässrige Lösung eingedampft wird. Es ist ein sehr indifferenter Körper.

Die Auffindung des Harnstoffs knüpft sich an die Darstellung und Erkennung seiner salpetersauren und oxalsauren Verbindung in deren charakteristischen Krystallbildungen, in der Regel mit Hülfe des Mikroscops. Zu seiner quantitativen Bestimmung wird durch die Methode Bunsen's die größte Genauigkeit erreicht, welche in der Berechnung des Harnstoffs aus dem kohlensauren Baryt besteht, der gebildet wird, wenn mit einer ammoniakalischen Chlorbaryumlösung vermischter Harn in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre auf 210—240° erhitzt wird.

Indifferente Pflanzenstoffe.

Bitterstoffe.

Das Salicin $C_{26}H_{18}O_{14}$ ist in der Rinde der Weidenarten und der Pappel, sowie im Biebergeil enthalten und wird aus dem wässerigen Rindenextract durch Kochen mit Bleioxydhydrat, Filtriren, Entfernen des gelösten Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen bis zur Krystallisation erhalten. Es bildet weiße, sehr bitter schmeckende Nadeln, die bei 120° schmelzen, in Aether unlöslich sind und mit Säuren, wie alle Körper dieser Art, keine Verbindungen eingehen. Das Salicin erleidet durch bestimmte Agentien sehr interessante Zersetzungen. Mit Emulsin (Synaptase) vermischt und bei einer 38 bis 40° nicht übersteigenden Temperatur sich selbst überlassen spaltet es sich in Zucker und in indifferentes, in rhombischen Tafeln krystallisirendes Saligenin, nach der Formel $C_{26}H_{18}O_{14} = C_{12}H_{10}O_{10} + C_{14}H_8O_4$. Durch Sieden des Salicins oder Saligenins mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure und durch Erhitzen des letztern auf 150° bildet sich Traubenzucker und Saliretin $C_{14}H_6O_2$, eine bernsteingelbe harzartige Masse. In Berührung mit kalter verdünnter Salpetersäure entstehen aus der Lösung Krystalle von Helicin $C_{52}H_{35}O_{31}$, welche durch Emulsin und durch Kochen mit Alkalien und Säuren in Zucker und spiroylige Säure zerlegt werden: $C_{52}H_{35}O_{31} + HO = 2\,(C_{12}H_{12}O_{12}) + 2\,(C_{14}H_6O_4)$. Wirkt Chlor auf Helicin ein, so bilden sich

Substitutionsprodukte, die unter dem Einfluß von Emulsin in Zucker und eine dem Saligenin analoge gechlorte Verbindung zerfallen, welche auch durch die Behandlung des Salicins mit Chlor erhalten werden können. Es hat also den Anschein, als ob das Salicin aus Zucker und Saligenin bestehe, und wenn bei der Einwirkung kräftigerer Agentien diese beiden nicht auftreten, so sind es fernere Zersetzungsprodukte von Saligenin oder Zucker, oder von beiden zusammen. Concentrirte Salpetersäure erzeugt aus dem Salicin Pikrinsäure und Oxalsäure. Concentrirte kalte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe auf, indem sich ein rothes Harz Rutin $C_{14}H_7O_5$ und Rutilinschwefelsäure bildet, welche das dem Saliretin polymere Rutilin enthält; bei einer Temperatur von 78° aber entsteht ein olivengrünes Pulver, das Olivin $C_{14}H_6O_4$. Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure treten Ameisensäure und Kohlensäure auf. Oxydationsmittel, wie verdünnte heiße Salpetersäure, Chromsäure, saures chromsaures Kali und Schwefelsäure, machen Ameisensäure und salicylige Säure, schmelzendes Kalihydrat Salicylsäure entstehen.

Phloridzin $C_{42}H_{24}O_{20} + 4\,HO$ ist in der Wurzelrinde der Aepfel-, Birnen-, Kirschen- und Pflaumenbäume enthalten, daraus es mit schwachem Alkohol extrahirt wird. Es bildet weiße seidenglänzende Nadeln, die sich in kaltem Wasser fast gar nicht, aber sehr leicht in siedendem, sowie in Alkohol und Aether auflösen, bitter, hintennach zusammenziehend schmecken, bei 106° unter Verlust ihres Krystallwassers schmelzen, bei 130° wieder fest, bei 160° abermals flüssig werden und bei 200° sich zersetzen. Aehnlich dem Salicin spaltet es sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Traubenzucker und in das in süßlich schmeckenden Blättchen krystallisirende Phloretin $C_{30}H_{14}O_{10}$, nach der Formel $C_{42}H_{24}O_{20} = C_{12}H_{10}O_{10} + C_{30}H_{14}O_{10}$. Unter der Einwirkung von Ammoniak und des Sauerstoffs der Luft entsteht ganz dunkelblaues Phloridzeïn-Ammoniak, aus welchem das Phloridzeïn $C_{42}H_{30}N_2O_{26}$ als ein rothes Pulver durch Essigsäure enthaltenden Alkohol abgeschieden werden kann.

Aloëtin $C_6H_{14}O_{10}$ (Aloïn) ist in der Aloë, dem eingedickten bittern Safte enthalten, der aus den abgeschnittenen dicken Blättern mehrerer Aloë-Arten ausfließt und wird einfach aus dem mit kaltem Wasser gewonnenen Auszug durch Verdampfen im Vacuum über Schwefelsäure und Umkrystallisiren gewonnen. Es bildet schwach gelbe, zuerst süßlich, dann bitter schmeckende Krystalle, deren wässerige Lösung sich beim Luftzutritt dunkelroth und bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisensalzen dunkelviolett färbt. Bei der längern Einwirkung starker nicht zu heißer Salpetersäure geht das Aloëtin in die orangegelbe pulverförmige Aloëtinsäure $C_{14}H_2N_2O_{10} + HO$, die sich in kochendem Wasser mit Purpurfarbe löst, und in die in kleinen glänzenden, grünlich gelben Schuppen krystallisirende Chrysamminsäure $C_{14}HN_2O_{11} + HO$, die in Wasser ebenfalls mit Purpurfarbe auflöslich ist, über. In der Flüssigkeit, aus welcher sich die Chrysamminsäure abgesetzt hat, ist die der Pikrinsäure isomere (nach Einigen

damit identische) Chrysolepinsäure und noch viel Oxalsäure enthalten. Aloëtin wirkt abführend.

Von andern Bitterstoffen führen wir noch an:

Absynthiin	$C_{16}H_{10}O_4 + HO$	in Artemisia Absynthium (Wermuth).
Antiarin .	$C_{14}H_{10}O_5$	im Upas Antiar von Antiaris toxicaria.
Aesculin .	$C_{16}H_9O_{10}$	in der Rinde von Aesculus hippocastanum (Roßkastanie) und in Fraxinus excelsior (Esche).
Athamantin	$C_{24}H_{15}O_7$	in der Wurzel von Athamanta Oveoselinum.
Apiin . .	$C_{24}H_{14}O_{13}$	in Apium petroselinum (Petersilie).
Knicin .	$C_{28}H_{18}O_{10}$	in den Cynarocephaleen.
Columbin	$C_{42}H_{22}O_{14}$	in Menispermum palmatum.
Limonin .	$C_{42}H_{25}O_{13}$	in den Apfelsinen- und Citronenkernen.
Peucedanin	$C_{24}H_{12}O_6$	in der Wurzel von Peucedanum officinalis.
Pikrotoxin	$C_{12}H_7O_5$	in Menispermum Cocculus (Kokkelskörner).
Quassiin .	$C_{20}H_{12}O_6$	in Quassiaarten.
Santonin	$C_{30}H_{18}O_6$	in den Blüthen der Artemisia-Arten.
Saponin .	$C_{26}H_{24}O_{16}$	in den Wurzeln von Saponaria officinalis u. s. w.

Anhang.

Asparagin $HO . C_8H_7N_2O_5$, welches auch als das Amid der Aepfelsäure $2NH_2 . C_8H_4O_6$ betrachtet wird (S. 484), kommt fertig gebildet vor in den Spargelkeimen, der Althäawurzel, den Kartoffeln und besonders in den Keimen der Wicken, aus denen es dargestellt wird, indem der ausgepreßte und durch Kochen von Albumin befreite Saft derselben filtrirt und zur Syrupconsistenz eingedampft wird. Beim Erkalten krystallisirt das Asparagin in farblosen rhombischen Prismen, die in Wasser und verdünntem Alkohol, aber nicht in absolutem Alkohol oder Aether auflöslich sind und einen eigenen unangenehmen Geschmack haben. Es kann sich mit Basen, namentlich Metallbasen, wie auch mit Säuren und Salzen vereinigen und wird unter der Einwirkung starker Alkalien und Säuren in Asparaginsäure $2HO . C_8H_5NO_6$ und Ammoniak verwandelt. Salpetrige Säure führt es unter Entwickelung von Stickstoff und Bildung von 2 HO in Aepfelsäure über, mit welcher letzteren es noch das gemein hat, daß es durch fermentartig wirkende Stoffe, wie diese, in Bernsteinsäure übergeht.

Amygdalin $C_{40}H_{27}NO_{22}$ findet sich in den Kernen der Familie der Drupaceae, z. B. in den Kirsch-, Pfirsich-, Aprikosenkernen und ganz besonders in den bittern Mandeln in Verbindung mit Emulsin (Synaptase), ferner auch in den Blättern und der Rinde einiger derselben Familie angehörenden Pflanzen, wie Prunus Laurocerasus und Prunus Padus. Man gewinnt es durch Auskochen der Bittermandelmasse, welcher durch Auspressen das fette Oel entzogen worden ist, mittelst Alkohol, Filtration der Lösung, Eindampfen, Fällen und Waschen mit Aether, worin das Amygdalin unlöslich ist. Aus heißem Weingeist krystallisirt, bildet es glänzend weiße Schuppen, die sich in Wasser leicht

auflösen, aus welcher Lösung es dann mit 6 HO herauskrystallisirt. Es ist geruchlos, von schwach bitterem Geschmack und nicht giftig. Durch die Anwesenheit des aus den bittern, wie aus den süßen Mandeln darstellbaren Emulsins (S. 458) zerfällt es unter Aufnahme von 4 HO in Zucker, Bittermandelöl und Blausäure = 2 $(C_{12}H_{12}O_{12})$ + $C_{14}H_6O_2$ + C_2NH. Letztere ist dann die Ursache des ferneren Auftretens der Ameisensäure. Beim Kochen mit Alkalien geht das Amygdalin in entweichendes Ammoniak und in die saure gummiartige Amygdalinsäure HO . $C_{40}H_{26}O_{24}$, durch Kochen mit Salzsäure in Ammoniak, Zucker (oder Huminsäure als dessen Verwandlungsprodukt) und Mandelsäure HO . $C_{16}H_7O_5$ über (S. 461). Diesem Verhalten nach stellt sich das Amygdalin als ein aus Zucker, Blausäure und Bittermandelöl, die Amygdalinsäure als eine aus Zucker und Mandelsäure, und diese letztere als eine aus Bittermandelöl und Ameisensäure gepaarte Verbindung heraus.

Süßstoffe.

Mannit $C_6H_7O_6$ oder $C_{12}H_{14}O_{12}$ (Mannazucker) kommt in reichlicher Menge in der Manna vor, welches der eingedickte, aus der durch Einschnitte verletzten Rinde mehrerer Fraxinus-Arten ausfließende Saft ist, der arzneiliche Anwendung findet. Außerdem kommt Mannit vor in dem ausgeschwitzten Safte der Kirsch- und Aepfelbäume, in der Lerche, in Tamaria mannifera, in den Arten von Eucalyptus, in verschiedenen Pilzen, in der Wurzel des Sellerie und der Quecken, in dem gegohrenen Safte der Zwiebeln und Runkelrüben, in dem sogen. Honigthau verschiedener Pflanzen, in vielen Seegräsern u. s. w. und scheint überhaupt ein Zersetzungsprodukt des Zuckers durch die sogen. Schleimgährung zu sein, obwohl seine Entstehung aus demselben noch nicht verfolgt werden konnte. — Die Methoden der Darstellung des Mannazuckers sind je nach dem Material, das zu seiner Gewinnung dienen soll, verschieden. Aus der Manna erhält man ihn, wenn man die wässerige Auflösung derselben zur Entfernung des anwesenden gährungsfähigen Zuckers mit Hefe einige Zeit stehen läßt, dann die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne eindampft und den Mannit mit verdünntem siedendem Alkohol auszieht. Er krystallisirt beim Erkalten heraus, wird mit kaltem Alkohol ausgewaschen und noch einmal mit kochendem Weingeist und Thierkohle behandelt.

Der Mannit bildet farblose vierseitige, seidenglänzende Prismen von schwach süßem Geschmack, die schmelzbar sind und beim Erkalten zu einer faserig krystallinischen Masse erstarren; er ist in Wasser und heißem Alkohol, concentrirter Kalilauge und Schwefelsäure leicht, in kaltem Alkohol schwer und in Aether gar nicht auflöslich. Er unterscheidet sich wesentlich von den eigentlichen Zuckerarten dadurch, daß er nicht gährungsfähig ist, nicht wie diese beim Erhitzen mit einer alkalischen Kupfersalzlösung Kupferoxyd reduzirt und auf das polarisirte Licht ohne Wirkung ist. Viele Metalloxyde werden von einer Auflösung von Mannit in Wasser ebenfalls in Lösung gebracht, woraus man auf

Zusatz von Alkohol oder beim Eindampfen aus beiden bestehende Verbindungen erhält. Auch mit Säuren geht der Mannit Verbindungen ein. Mit Schwefelsäure bildet er die gepaarte Mannit-Schwefelsäure, und mit Salpeter-Schwefelsäure behandelt, Nitromannit $C_6 \left.\begin{matrix} H_4 \\ (NO_4)_3 \end{matrix}\right\} O_6$, der auf einem Amboß durch einen kräftigen Schlag unter heftiger Detonation zerlegt wird. Durch kochende Salpetersäure geht der Mannit in Oxalsäure und Zuckersäure, durch schmelzendes Kalihydrat unter Wasserstoffentwicklung in Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure über.

Glycyrrhizin $C_{16}H_{12}O_6$ (Süßholzzucker) ist das süße Prinzip in der Wurzel von Glycyrrhiza glabra und Gl. echinata, woraus der Lakritzensaft durch Extraction gewonnen wird. Man stellt das Glycyrrhizin rein dar, wenn man den wässrigen Auszug einengt, von dem sich ausscheidenden grünen stickstoffhaltigen Körper abfiltrirt und mit einer verdünnten Säure niederschlägt. Die so erhaltene braune, klebende, pechartige Masse wird mit säurehaltigem, dann mit reinem Wasser fleißig durchknetet, getrocknet und in absolutem Alkohol aufgelöst, nach dessen Entfernen das Glycyrrhizin als eine braune, harzartige Masse von widerlich-süßem, hintennach kratzendem Geschmack zurückbleibt, die in Aether unauflöslich ist. Seine Auflösungen röthen Lackmus und treiben sogar die Kohlensäure aus. Ein Zusatz von Alkalien zu kaltem Wasser befördert seine Auflöslichkeit in demselben. Mit Basen verbindet es sich, auch mit Säuren, wenn es aus seiner alkalischen Auflösung durch dieselben gefällt wird; doch entzieht Wasser diesen Verbindungen die Säure wieder vollständig. Das Glycyrrhizin ist nicht gährungsfähig.

Die organischen Farbstoffe.

Von den Pflanzen, weniger von dem thierischen Körper, werden eine nicht unbeträchtliche Anzahl von gefärbten Verbindungen erzeugt, die zur Färbung der Gewebe benutzt werden, von denen aber die Minderzahl erst einer genaueren Untersuchung unterzogen ist. In manchen Fällen präexistirt indessen ein gefärbter Stoff nicht in den Pflanzen, sondern dieser erzeugt sich erst unter dem Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffs und anderer oxydirend wirkenden Mittel, wie umgekehrt auch durch reduzirende Substanzen, wohin namentlich Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien, Eisen- und Manganoxydulhydrat gehören, die Farbe wieder beseitigt werden kann. Gemeinsame Charaktere lassen sich für die Farbstoffe nicht aufführen. Wenige von ihnen sind stickstoffhaltig, ein Theil derselben ist krystallisirbar; die einen sind in Wasser, die andern in Alkohol und wieder andere in Aether auflöslich. Sie verhalten sich in der Regel wie schwache Säuren, indem sie sich mit Metalloxyden wie Thonerde, Zinnsäure, Eisenoxyd u. s. w., sowie mit basischen Salzen vereinigen und damit unauflösliche, gefärbte Verbindungen, die Lacke, bilden. Die schweflige Säure

macht nicht alle Farbstoffe verschwinden; ihre Wirkung beruht entweder darauf, mit denselben ungefärbte Verbindungen eingehen zu können, so daß bei ihrer Abscheidung die ursprüngliche Farbe wieder zum Vorschein kommt, oder indem sie den Farbstoff, während sie selbst zu Schwefelsäure wird, ebenfalls sich höher zu oxydiren disponirt. Chlorgas vernichtet die Farbe gänzlich durch seine Verwandtschaft zum Wasserstoff sowohl, wie auch durch die Bildung neuer farbloser Substitutionsprodukte. Unter dem Zusammenwirken von Luft und Sonnenlicht tritt allmälige Entfärbung (Verschießen) ein, indem Sauerstoff auf den Farbstoff übertragen wird. Kohle, namentlich Knochenkohle hat die bekannte Eigenschaft, fast alle organischen Farbstoffe auf sich niederzuschlagen, weßhalb sie als Entfärbungsmittel häufige und ausgedehnte Anwendung findet.

Der Anwendung der organischen Farbstoffe in der Färberei liegt die Eigenthümlichkeit mancher zu Grunde, mit der Pflanzenfaser sich verbinden zu können. Ist diese Vereinigung unmittelbar zu erreichen, so nennt man eine solche Farbe eine substantive, und die Färbung ächt, die um so werthvoller ist, je inniger die Verbindung und je dauerhafter dieselbe sich gegen chemisch einwirkende Mittel verhält. Hierher gehören die Mineralfarbstoffe und von den vegetabilischen der Indigo. Bedarf aber die Farbe zu ihrer Vereinigung mit der Gewebfaser eines Hülfsmittels, wozu die sogen. Beizen (mordants), namentlich Thonerdesalze, Zinnchlorür, die Hydrate des Eisen- und Kupferoxyds, Gerb- und Proteïnstoffe, Kuhmist u. a. m. dienen, so nennt man die Farbe eine adjektive, welcher Klasse von Pigmenten die Mehrzahl angehört. Hierbei werden die zu färbenden Gespinnste erst mit der Beize getränkt und dann mit dem färbenden Mittel in Berührung gebracht. Eine umfassende Erklärung für die Art der Wirkung der Mordants ist zur Zeit noch nicht zu geben. — In dem Nachstehenden sollen wieder nur die wichtigeren organischen Pigmente besprochen werden.

Rothe Farbstoffe.

Die Farbstoffe des Krapps (Garance) sind in der Wurzel der Färberröthe, wohin mehrere Rubia-Arten, namentlich aber Rubia tinctorum gehören, enthalten. Unter den Namen Lizari oder Alizari kommt von der Levante her, besonders aus Smyrna und von Cypern, die Wurzel unverletzt in den Handel; ist sie aber gemahlen, so führt sie den Namen Krapp schlechthin, der dann noch nach dem Orte seiner Anbauung bezeichnet wird. Holland, der Elsaß, Baden, Schlesien liefern ebenfalls Krapp, doch von nachstehender Güte. — Für die Färberei von Wichtigkeit sind besonders zwei rothe Farbstoffe, das Krapproth und der Krapppurpur; außerdem sind noch gelbe, orangefarbige und braune darin vorhanden. Die Reindarstellung dieser Stoffe ist sehr umständlich und mit fast nicht zu überwindenden Schwierigkeiten verbunden. Wir können hier nur die Eigenschaften der beiden wichtigeren berühren.

Das **Krapproth** (Alizarin, Lizarsäure), dessen Formel noch nicht ganz festgestellt werden konnte, krystallisirt wasserfrei in schönen langen rothen Nadeln, welche schmelzbar und flüchtig sind. Das wasserhaltige Krapproth bildet dem Musivgold ähnliche Schüppchen, die beim Erwärmen unter Abgabe ihres Krystallwassers mattroth werden. In siedendem Wasser und Alkohol ist es mit gelber Farbe schwer auflöslich; es färbt sich aber diese Lösung roth, wenn auch nur die kleinste Menge Alkali anwesend ist. In Kali und Natron ist es auflöslich mit einer Farbe, die im durchgelassenen Lichte schön purpurroth, im reflektirten Lichte blau erscheint. Ammoniak und kohlensaure Alkalien lösen es mit rother Farbe auf, ebenso concentrirte Schwefelsäure, aus welcher Lösung es durch Wasser wieder abgeschieden werden kann. Chlorbaryum und Chlorcalcium erzeugen in der durch Ammoniak bewirkten Lösung purpurrothe, beim Trocknen fast schwarz werdende Niederschläge, die, mit einem harten Gegenstande gerieben, einen gelben wie von Metall herrührenden Strich zeigen. Kalte Alaunlösung löst kein Alizarin auf. Durch Einwirkung von Salpetersäure oder überhaupt oxydirender Mittel entsteht neben Oxalsäure die **Phtalinsäure** $C_{16}H_4O_6 + 2\,HO$. Interessant sind die Beziehungen des Alizarins zur Chlornaphtalinsäure, welche, wenn für das Alizarin die Formel **Strecker's** $= C_{20}H_6O_6$ angenommen wird, als Alizarin betrachtet werden kann, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch ebensoviel Chlor substituirt ist. Durch die Gährung geht das Alizarin in Purpurin über.

Der **Krapppurpur** (Purpurin, Oxylizarinsäure), der andere rothe Farbstoff des Krapps bildet im wasserfreien Zustande (aus absolutem Alkohol krystallisirt) rothe, im wasserhaltigen Zustande orangefarbige Nadeln, welche letztere beim Erhitzen unter Abgabe ihres Krystallwassers eine rothe Farbe annehmen. Von dem vorigen unterscheidet es sich dadurch, daß es sich in Alaunlösung auflöst, seine Auflösung in Kali nur hochroth aussieht, mit Chlorbaryum einen violetten Niederschlag erzeugt und mit Thonerde gebeiztes Zeug rein hochroth färbt, während Alizarin eine Nüancirung ins Bläuliche unter denselben Umständen bewirkt. Salpetersäure verwandelt das Purpurin ebenfalls in Oxalsäure und Phtalinsäure.

Zwei unterschiedene, aber für die Färberei unwichtige Farbstoffe des Krapps sind noch das **Rubiacin** (Krapporange) und das **Xanthin** (Krappgelb).

Garancine, Colorine, Garancée sind aus dem Krapp dargestellte Präparate, von denen die beiden ersteren wegen ihrer gesteigerten Wirksamkeit besonders gesucht sind.

Von den andern rothen organischen Pigmenten sind zu erwähnen:

Brasilin in dem Fernambukholz; **Alkannaroth** in der Alkanna, der Wurzel von Anchusa tinctoria; **Carthaminsäure** im Saflor, den Blüthenblättern von Carthamus tinctoria. Unter dem Namen **Orseille** kommt eine

teigartige violette Masse in den Handel, welche aus dem mit Harn zur Fäulniß angestellten Pulver verschiedener Flechtenarten, wie Roccella tinctoria, R. Montagnei, Variolaria dealbata, Orcina, Gyrophora pustulata, Usnea florida und barbata, Lecanora tartarea, Evernia Prunastri u. a. bereitet wird. Durch das aus der Zersetzung des Harns hervorgehende Ammoniak und den atmosphärischen Sauerstoff werden die in jenen Flechten enthaltenen stickstofffreien Säuren, wie Alpha- und Betaorsellsäure, Erythrinsäure, Usninsäure, Gyrophansäure, Chrysophansäure, Cetrarsäure, Evernsäure in das Orceïn $C_{16}H_8NO_6$ (?), ein dunkelbraunes Pulver, übergeführt, das sich in Ammoniak mit tiefrother Farbe auflöst. Es ist nicht zu verwechseln mit dem Orcin $C_{16}H_8O_4$ (?), das durch Extraction jener Flechten oder durch trockene Destillation der darin enthaltenen Säuren als ein farbloser, krystallisirter Körper gewonnen wird, der im feuchten Zustande und mit Ammoniakdämpfen in Berührung in Orceïn übergeht, das aus der mit Wasser bereiteten Lösung durch eine Säure gefällt werden kann. Nach andern Untersuchungen sollen zwei stickstoffhaltige Farbstoffe, das Alpha- und Betaorceïn, die mit dem Orceïn nichts gemein haben, in der Orseille als die wesentlichen Farbstoffe vorhanden sein. — Unter dem Namen Persio und Cudbear werden ganz ähnliche aus den Flechten bereitete, Farbstoff enthaltende Massen in den Handel gebracht.

Lac-Dye ist der rothe Farbstoff des Stock- oder Körnerlacks, welcher von Ostindien kommt, wo er aus den von dem Stich der Coccus Laccae (Lackschildlaus) verletzten Zweigen gewisser Ficus-Arten ausfließt.

Cochenille ist das getrocknete Weibchen einer Schildlausart (Coccus cacti), die auf der Nopalpflanze (Cochenille-Cactus) lebt und in Algier, am Kap der guten Hoffnung und in Mexiko cultivirt oder auch nur in den Wäldern gesammelt wird. Der darin enthaltene rothe Farbstoff ist das Coccus- oder Cochenilleroth, oder Carminsäure. Carmin ist der Niederschlag, welcher aus der mit kohlensaurem Alkali bereiteten Auflösung der Cochenille auf Zusatz von Säuren oder Alaun gebildet wird.

Blaue Farbstoffe.

Der Indigo ist durch seinen ächt blaufärbenden Bestandtheil ein sehr geschätztes Färbungsmaterial, das aus verschiedenen in der Blüthezeit geschnittenen Pflanzen durch Wasserextraction, Einleitung eines Gährungsprozesses und häufiges Umschöpfen, um den Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs möglichst zu unterstützen, wodurch erst das mit gelber Farbe aufgelöste färbende Princip in blau übergeht, gewonnen wird. Zur Darstellung werden namentlich die verschiedenen Indigofera-Arten aus Ostindien und Mittel- und Südamerika benutzt; ferner dienen dazu Nerium tinctorium, und von europäischen Gewächsen Isatis tinctoria (Waid), Polygonum tinctorium, Cichorium intybus und einige

andere. Der Indigo ist hinsichtlich seines Werths nach seinem Gehalte an Indigblau zu bestimmen, welches darin neben Indigroth, Indigbraun, einer klebenden Substanz, Indigleim, und unorganischen Stoffen enthalten ist. Er hat eine tiefblaue Farbe, ist auf dem Bruche matt erdig und gibt beim Reiben mit einem harten Gegenstand einen kupferglänzenden Strich.

Das Indigblau $C_{16}H_5NO_2$ wird im reinen Zustande durch Sublimation des zuvor mit verdünnten Säuren, Alkalien und mit Alkohol bearbeiteten Indigos in einem Strom von Wasserstoffgas und nachfolgender Behandlung des Sublimats mit siedendem Alkohol erhalten und bildet dann purpurfarbige blättrige Krystalle. Oder man bringt 4 Th. Indigo, 4 Th. Traubenzucker, 6 Th. starke Natronlauge und heißen 75prozentigen Alkohol in ein wohl verschließbares Gefäß zusammen, so daß dieses ganz davon gefüllt wird. Hierbei nimmt der Traubenzucker Sauerstoff aus dem Wasser auf, dessen Wasserstoff, indem er sich zum Indigblau wendet, dieses in Indigweiß $C_{16}H_6NO_2$ verwandelt, das von der Natronlauge mit gelber Farbe gelöst und nach dem klaren Absetzen der Flüssigkeit mit einem Heber abgelassen wird. Indem es nun aber mit der Luft in Berührung kommt, wird durch deren Sauerstoff das eine Wasserstoffäquivalent wieder entzogen, und es scheidet sich das Indigblau krystallinisch mit einem Stich ins Purpurrothe aus, welches nun zweckmäßig noch dem Sublimationsverfahren unterworfen wird. — Das reine Indigblau hat gerieben ein kupferglänzendes Aussehen, ist geruch- und geschmacklos, in Wasser, Alkohol und Aether, sowie in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, kann geschmolzen und verflüchtigt werden, wobei es einen purpurrothen Dampf entwickelt, und verbrennt mit leuchtender Flamme.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Indigblau auf und bildet damit mehrere gepaarte Säuren: Purpurschwefelsäure $HO . C_{32}H_9N_2O_3, 2 SO_3$, Indigblauschwefelsäure $HO . C_{16}H_4NO, 2 SO_3$ und Indigblauunterschwefelsäure, aus denen das Indigblau nicht wieder dargestellt werden kann und unter verschiedenen Umständen eine Reihe neuer Säuren gewonnen wird, in welche die Schwefelsäure in gepaarter Form mit übergegangen ist.

Verdünnte Salpetersäure erzeugt mit Indigo Isatin $C_{16}H_5NO_4$, stärkere Säure beim längeren Kochen Pikrinsalpetersäure $C_{12}H_3N_3O_{14}$ und rauchende Säure die Anilsäure (Nitrosalicylsäure) $C_{14}H_5NO_{10}$. Auch verdünnte Chromsäurelösung führt Indigblau in Isatin über durch Aufnahme von O_2.

Das Isatin (Indénoxyd) stellt, wenn es von einem beigemengten Harze durch partielle Fällung seiner alkalischen Lösung mittelst Salzsäure, Waschen mit reinem Wasser und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt worden ist, schöne durchsichtige, glänzende braune Prismen oder orangefarbige Nadeln dar, die beim Erhitzen schmelzen unter Ausstoßung gelber reizender Dämpfe, und sich mit einiger Vorsicht verflüchtigen lassen. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether auflöslich, bildet mit Basen eigenthümliche salzartige Verbindungen, Isatinsalze, sowie Metalloxyd einschließende Ammoniakdoppelverbindungen, z. B.

Isatinsilberoxyd-Ammoniak AgO . $C_{16}H_4NO_3 + NH_3$ und geht beim Kochen mit Kali, indem es HO aufnimmt, in Isatinsäure $C_{16}H_6NO_5 + KO$ über, aus der sich beim Versuch ihrer Abscheidung sogleich wieder Isatin regenerirt. Chlor und Brom können ein oder zwei Aeq. H des Isatins substituiren, aus welchen Produkten sich bei der Behandlung mit Kalilauge der Isatinsäure entsprechende Chlor- und Bromisatinsäuren an Kali gebunden bilden. Schmelzendes Kalihydrat verwandelt Isatin unter Entbindung von Kohlensäure und Wasserstoffgas in Anilin $C_{12}H_7N$, Schwefelammonium oder Zink und Schwefelsäure in Isatyd $C_{16}H_6NO_4$, Schwefelwasserstoff seine alkoholische Lösung in Sulfésatyd $C_{16}H_6NO_2S_2$. Die Verbindungen des Ammoniaks mit dem Isatin, der Isatinsäure und deren Substitutionsprodukten lassen sich als Amide betrachten, indem bei ihrer Bildung Wasser ausgetreten ist. Wir nennen hier nur die Namen derselben, ohne ihre Formeln, ihre Substitutionsprodukte und deren Derivate mit aufzuführen: Amasatin, Imésatin, Imasatin, Isamsäure, Isamid, Isatimid, Isatilim, Amisatim.

Starke Kalilauge löst den Indigo auf und bildet eine gelbbraune Masse, worin chrysanylsaures und anthranylsaures Kali enthalten sind.

Indigweiß $C_{16}H_6NO_2$ (reducirter Indigo) ist nicht, wie der Name sagt, ein Reduktionsprodukt aus dem Indigo, sondern, wie seine oben angeführte Darstellung zeigte, Indigo plus Wasserstoff. Da das Indigweiß nur in kaustischen Alkalien und alkalischen Erden mit gelber Farbe auflöslich ist, so muß zu seiner Herstellung eine Lösung von diesen, zugleich mit sich leicht oxydirenden Körpern, wie Eisenoxydul, Zinnoxydul, Traubenzucker, Kleie, Schwefelcalcium u. s. w. angewendet, und das Gefäß, in welches die klar gewordene Flüssigkeit übergefüllt werden soll, mit Kohlensäuregas zuvor gefüllt werden. Säuren scheiden das Indigweiß aus diesen Lösungen aus, das nach dem schnellen Auswaschen mit luftfreiem, etwas schweflige Säure enthaltendem Wasser, Auspressen zwischen Fließpapier und Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure graulichweiße, seidenglänzende Schüppchen darstellt, die ohne Geruch, Geschmack und Reaction auf Lakmus sind, an der Luft sehr leicht blau werden und beim vorsichtigen Erhitzen an trockener Luft plötzlich Purpurfarbe annehmen.

Das Material zum Blaufärben ist nicht das Indigblau, sondern das Indigweiß, in dessen Lösung die verschiedenen Stoffe und Gewebe eingetaucht und hierauf der Luft ausgesetzt werden, wodurch der Faden des Gewebes mit dem Farbstoff innig durchdrungen und verbunden bleibt. Die zum Färben dienende Lösung von Indigweiß heißt Indigküpe, die entweder eine warme oder eine kalte ist; zu den warmen Küpen gehört die Waidküpe, welche aus trockenem Waid, Indigo, Krapp oder Wau, Kleie und Aetzkalk mit Wasser, das Ganze zum Sieden gebracht, angesetzt wird; dann die Potaschenküpe aus Indigo, Krapp, Kleie und Potasche, und die Sodaküpe aus Indigo, Kleie und Soda zusammengestellt. Kalte Küpen sind die Vitriolküpe (Indigo, schwefelsaures Eisenoxydul und Alkali), die Urinküpe (fauler Harn), die

Zinnküpe (Lösung von Zinnoxydul in Kali) und die Opermentküpe (Lösung von arsenigem Sulfid in Kali).

Indigcarmin ist das im Handel vorkommende und in Wasser auflösliche Blau, welches durch Fällen der Indigblauschwefelsäure mit kohlensaurem Alkali erhalten wird. Rein dient es als Färbemittel, und mit Stärke versetzt als Wasch- oder Neublau.

Lackmus (Tournesol) wird aus Lecanora tartarea, Roccella tinct. und noch einigen andern Flechtenarten gewonnen, indem man die Pflanzen einem Gährungsprozeß unterwirft und Potasche, Kalk oder gebrannten Gyps zusetzt und die breiige Masse in Würfel formt. Lackmus soll 4 bis 5 Pigmente enthalten, von denen ein stickstoffhaltiges, Azolitmin, als das wichtigste bezeichnet wird, das in Wasser und Alkohol mit veilchenblauer Farbe auflöslich ist, den beigemischten Alkalien diese Farbe verdanken, während durch Säuren die ihm eigenthümliche rothe Farbe wieder hergestellt werden soll. Bekanntlich benutzt man diese Farbenwandlung des Lackmus zur Nachweisung von Säuren und Basen.

Gelbe Farbstoffe.

Der Wau, das aus Reseda luteola gewonnene Handelsgut, enthält einen in Wasser wenig, leichter in Alkohol und Aether auflöslichen, stark tingirenden Farbstoff, das Luteolin, das gelbe, sublimirbare Krystalle bildet, sich mit Säuren und Basen verbinden kann und durch Alaun, basisch essigsaures Bleioxyd und Zinnsalze mit gelber Farbe niedergeschlagen wird.

Morin (Morinsäure) scheidet sich in Verbindung mit Kalk aus dem wässerigen Auszug von Morus tinctoria (Gelbholz) neben Moringerbsäure aus. Im reinen Zustande ist es ein weißes Pulver, das sich an der Luft gelb färbt, in Wasser sehr schwer, aber leicht in Alkohol und Aether auflöslich ist. Concentrirte Salpetersäure und Alkalien nehmen es mit gelber, Eisenvitriollösung mit olivengrüner, Eisenchloridlösung mit rother und Alaunlösung mit grüngelber Farbe auf.

Orellin ist ein Bestandtheil des Orleans, der aus den samenhaltigen Früchten von Bixella Orellana gewonnenen rothbraunen, innen gelbrothen Kuchen, welche neben einem rothen, in Wasser kaum, in Aether leicht löslichen Pigmente (Orellin) noch einen gelben, in Wasser leicht und in Aether schwer auflöslichen Farbstoff enthält.

Curcumin ist der in der Wurzel von Curcuma longa enthaltene gelbe Farbstoff, der im unreinen Zustande als braune harzartige Masse in den Handel kommt, welche sich in Alkohol und Aether mit gelber, in concentrirten Säuren mit rother, in Alkalien mit rothbrauner Farbe und in Wasser fast gar nicht auflöst.

Quercitrin ist in dem Quercitron, der gemahlenen Rinde von Quercus nigra mit Gerbstoff enthalten. Glänzende Schuppen, die nur in Alkohol leicht auflöslich sind.

Crocin aus den Narben von Crocus sativus, Safran, gewonnen, enthält einen gelben stickstoffhaltigen Farbstoff, der in den gewöhnlichen Mitteln auflöslich ist, durch Salpetersäure grün, durch Schwefelsäure violett, durch Pflanzensäuren dunkelroth gefärbt wird und deßhalb auch den Namen Polychroït erhielt.

Euxanthin (Euxanthinsäure) bildet glänzende, gelbe, wenig auflösliche Nadeln, die an Magnesia gebunden in dem Purree (Jaune indien), einem in Indien und China angeblich aus Kameelharn bereiteten Produkte, enthalten sind.

Anzuführen sind noch von gelben Farbstoffen: Gentianin in der Wurzel von Gentiana lutea, Scoparin in Spartium scóparium, die Pigmente in Rhamnus tinctoria (Kreuzdornbeere, Avignonkörner, persische Beere), in Plumbago Europaea, u. a.

Grüne Farbstoffe.

Als Färbematerialien dienen außer dem Saftgrün, welches aus den gereiften Beeren der zuvor erwähnten Rhamnus tinct. erhalten und in Blasen (Blasengrün) zur Versendung kommt, sonst keine organischen Pigmente direkt, sondern man bringt diese Farbe immer aus der Vermischung von gelb und grün hervor.

Chlorophyll $C_{18}H_9NO_8$ (Blattgrün) ist das färbende Prinzip der grünen Pflanzentheile, welches in geringer Menge daraus durch Ausziehen mit Aether und Abziehen desselben vom Extracte, dann durch gleiches Verfahren mit Alkohol, Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Wasser oder kohlensaurem Kalk erhalten werden kann. Die amorphe grüne Masse ist in Wasser unauflöslich, in Alkalien aber, sowie in kohlensauren Alkalien, concentrirter Schwefelsäure außer den schon vorhergenannten Flüssigkeiten auflöslich. Zink entfärbt die salzsaure Chlorophylllösung. Im Herbste weicht die grüne Farbe des Laubs der gelben oder rothen und es sind dann in diesem Zustande die aus dem Blattgrün hervorgegangenen Farbstoffe Xanthophyll (Blattgelb) und Erythrophyll (Blattroth) darin enthalten.

Die Hauptbestandtheile des Thierkörpers.

Die mannigfachen Schwierigkeiten, welche sich der chemischen Untersuchung der Stoffe des Thierkörpers hinsichtlich der Methode und der Ausführung entgegenstellen, sowie die noch verhältnißmäßig sehr kurze Zeit, während welcher die Chemie überhaupt diesem Felde ihre Aufmerksamkeit widmen konnte, sind zum Theil die Ursachen, weßhalb die Natur mancher Substanzen noch nicht in dem Maße erschlossen ist, als dieses aus rein wissenschaftlichen sowohl, wie pathologischen Gründen wünschenswerth und höchst wichtig erscheint. Die geheime Zusammenwirkung der Kräfte, welche, in jedem Augenblicke in dem lebenden Organismus thätig, einen unaufhörlichen Stoffwechsel hervorruft, bietet der medizinischen Chemie ein ebenso reichliches, als schwierig zu bearbeitendes Material dar, wiewohl auch schon manches Bedeutende in dieser Beziehung geleistet wurde. Dem Zwecke dieses Werkchens aber liegt es zu fern, alle die einzelnen zahlreichen Produkte des Thierkörpers, im gesunden und kranken Zustande, nach ihren Eigenschaften, ihrer Aufgabe mit ihren im Organismus zu erfüllenden Functionen, nach ihrer Umänderung und Zusammensetzung zu betrachten. Das ist Aufgabe eines durch die Reichhaltigkeit des Gegebenen selbstständigen Abschnitts der Chemie, der physiologischen Chemie. Wir werden nur die wichtigsten und am meisten bekannten festen und flüssigen Bestandtheile des animalischen Körpers einzeln hier kennen lernen.

Die Knochen oder das Gerüst, welches dem Thierkörper Festigkeit und Form zu geben bestimmt ist, haben je nach der Oertlichkeit, die sie am ganzen Skelett einnehmen, eine verschiedene Gestalt und bestehen 1) bis auf eine gewisse Tiefe aus der *dichteren Knochensubstanz*, welche nur durch höchst feine Röhrchen durchsetzt ist und allmälig übergeht in 2) die *schwammige Knochensubstanz*, die aus sehr vielen sich durchkreuzenden Knochenblättchen besteht; 3) aus dem *Knochenmark*, welches die aus dem Zusammenfließen mehrerer Höhlen der schwammigen Substanz gebildeten *Markhöhlen* und *Markkanälchen* erfüllt; 4) aus den zur Fortbildung der Knochen bestimmten *Gefäßen* und 5) aus der *fibrösen Knochenhaut* auf ihrer Oberfläche. Das Mark und die gefäßreichen Häute abgerechnet, machen die Knochensubstanz ein unorganischer Bestandtheil, die *Knochenerde*, und ein organischer, die *Knorpel*, aus. Die Knochenerde enthält als ihren wichtigsten Stoff phosphorsaure Kalkerde nach der Formel $3\,CaO\,,\,PO_5$, sodann kohlensaure Kalkerde, Bittererde, wahrscheinlich frei und an Phosphorsäure gebunden, ferner geringe Mengen von Fluorcalcium und Kieselerde. Die übrigen anorganischen Stoffe, wie Alkalisalze und Eisen, rühren von den Blutgefäßchen her und gehören nicht zur eigentlichen Knochenmasse. Getrennt von der organischen Substanz kann man die Knochen durch Glühen, oder durch Ausziehen mit verdünnter Kalilauge,

oder Kochen mit Wasser im Papinian'schen Digestor in ihrer ursprünglichen Form erhalten, wie es auch umgekehrt durch Behandeln derselben mit verdünnter Salzsäure möglich ist, in derselben äußern Gestalt den Knorpel zu erhalten. Man verwendet die Knochen als Material zur Darstellung von Phosphor, Leim, Knochenkohle und zur Felddüngung.

Die Knorpel theilt man ein in wahre Knorpel und in Faserknorpel. Die ersteren sind fester, mehr elastisch gegen den Druck, aber doch leichter zerbrechlich, durchscheinender und reicher an Knorpelsubstanz, als die letzteren, welche hauptsächlich aus Sehnenfasern bestehen. Zu jenen gehören die Knorpel der Knochen, der Rippen, des Brustbeins, der Nase, der Luftröhre, des Kehlkopfs, die Gelenkkopfüberzüge, die stärkeren Gelenkbänder und die Haut, namentlich die Cutis oder Lederhaut, welche Theile sich alle beim anhaltenden Kochen in Wasser zu einer klebrigen, beim Erkalten gelatinirenden Masse, Leim, auflösen. Zu den Faserknorpeln, welche sich beim fortgesetzten Kochen mit Wasser wenig oder gar nicht auflösen, rechnet man die Knorpel des Ohrs, des Kehldeckels, der Schlüsselbeinverbindung, der Zwischenwirbelbänder u. s. w.

Unter den Leimsubstanzen unterscheidet man Knochenleim oder Glutin (auch Colla, Gallerte) und Knorpelleim oder Chondrin. Der erstere wird aus Knochen, Sehnen und Bändern, Faserknorpeln und der Lederhaut, das Chondrin aus den übrigen leimgebenden Materien und aus den Fischknorpeln dargestellt. Die Unterscheidung beider gründet sich besonders darauf, daß der Knorpelleim durch Salzsäure, Weinsteinsäure, Citronensäure und die Lösungen von Alaun, basisch-essigsaurem Bleioxyd und Eisenvitriol niedergeschlagen wird. Beide aber erleiden durch Alkohol, Quecksilberchlorid, Platinchlorid, basisch schwefelsaures Eisenoxyd, Chlorgas und ganz besonders durch die Gerbsäuren eine Fällung.

Der Leim wird entweder aus Hautabfällen, die in den Leder- und Handschuhfabriken gesammelt worden, aus Hasen- und Kaninchenfellen, aus Hammelfüßen, Pergamentschnitzeln und dergleichen häutigen Resten, oder aus Knochen, Hausenblase, Fischschuppen und Hirschhorn dargestellt. Bis zu ihrer Verwendung werden diese Reste in dünnen Kalkbrei eingesenkt, wodurch sie sowohl vor der Fäulniß geschützt, als auch zu der nachfolgenden Arbeit geeigneter gemacht werden. Diese besteht darin, daß man sie nach vorangegangenem Einweichen in mit Schwefelsäure versetztem Wasser und gehörigem Reinigen mit Regen- oder Flußwasser langsam bis zum Kochen erhitzt, wobei zur Vermeidung des Anbrennens fortwährend umgerührt und der Schaum mit den emporgehobenen Unreinigkeiten abgenommen werden kann. Gesteht eine herausgenommene Probe zu einer Gallerte, so läßt man die heiße Masse durch eine Siebvorrichtung in einen als Wasserbad dienenden Kessel abfließen, beschickt, während sich hier die Masse etwas abkühlt und klärt, den ersten mit neuem Material und füllt darauf den noch warmen flüssigen Leim in die hölzernen Formen über. Nach dem Erkalten wird er aus diesen herausgenommen, mittelst eines Drahts, wie die

Seife, in Tafeln geschnitten und in Trockenräumen mit starkem Luftzug auf Netzgeflechten von Bindfaden ausgebreitet. Bei der Leimbereitung aus Knochen wird erst durch Auskochen mit Wasser das Knochenöl gewonnen, dann der unorganische Antheil durch verdünnte Salzsäure beseitigt und im Uebrigen wie vorher verfahren. Der Knochenleim klebt nicht so gut, als der aus Lederabfällen, Sehnen, Hufen u. s. w. bereitete. — Die Gelatine, welche früher sehr als Nahrungsmittel empfohlen wurde und eigentlich nur aus Ochsenknochen bereitet werden sollte, weil sie nur dann geruchfrei ist, hat nicht mit Unrecht ihren großen Ruf als Nahrungsmittel eingebüßt. — Der aus Pergamentschnitzeln und Hirschhorn bereitete Leim ist farblos und kann, wie der Fischleim, zur Darstellung der Leimfolie (durchsichtige, häufig sehr schön gefärbte dünne Platten, Oblaten), zur Appretur der Zeuge, als Einhüllungsmittel der im trocknen Zustande einzunehmenden Arzneien, zur Herstellung des englischen Pflasters, zum Klären, zur Anfertigung von Tafelgelées u. s. w. verwendet werden. Den besten Fischleim liefert die Hausenblase, unter welchem Namen vorzugsweise von Rußland her die von ihrer obern Haut befreite und an der Sonne getrocknete Schwimmblase mehrerer Accipenser-Arten (Hausen, Stör) in den Handel kommt. Sie ist in Wasser, sogar in Weingeist fast ohne Rückstand leicht auflöslich und gibt ein vorzügliches Klebmittel ab.

Zu den charakteristischen Eigenschaften des Leims gehören: seine Löslichkeit in warmem Wasser, die Fähigkeit, aus dieser Lösung beim Erkalten zu gelatiniren und die Eigenthümlichkeit, durch Alkohol, Gerbsäuren, Quecksilberchlorid und Chlorgas niedergeschlagen zu werden. — Der Veränderungen des Leims durch Säuren und Alkalien ist schon früher (vergl. Glycin und Leucin) gedacht worden.

Die Haut besteht aus der **Oberhaut**, epidermis, einem mit **Horn, Nägeln, Haaren, Borsten, Federn, Hufen, Schildpatt** u. s. w. wie es scheint, gleich zusammengesetzten Gewebe, welches mit den genannten Körpertheilen, den sog. **Hornsubstanzen**, die Eigenschaft gemein hat, durch Kali unter Ammoniakentwicklung in Lösung überzugehen, aus welcher, wegen des nicht geringen Schwefelgehalts, Essigsäure Schwefelwasserstoffgas austreibt und sog. Proteïn niederschlägt, Schwefelsäure aber bei der Destillation Essigsäure erzeugt. Salpetersäure färbt die Hornsubstanzen bleibend gelb, und zerstört sie nach und nach; Silbersalze färben sie schwarz, Goldsalze purpurroth in Folge von Reductionen. Unter der Oberhaut liegt das Corpus papillare, ein feines Gefäß- und Nervengewebe, das in dem **Malpighi'schen Netz** (Rete Malpighii) den Farbstoff der Haut enthält, dessen chemische Natur beim Menschen noch unbekannt ist. Noch tiefer als das Corpus papillare liegt dann noch die **Lederhaut** (cutis, corium), welche aus Hautgewebe, Zellgewebe und Gefäßen besteht.

Im feuchten Zustande ist die Haut weich und durchscheinend, im trockenen dagegen steif, jedoch ohne ihre Biegsamkeit verloren zu haben, nur halb durch-

scheinend und von gelblicher Farbe. In kaltem Wasser geht sie in den vorigen Zustand wieder zurück. Alkohol und Aether verändern die Haut nicht, anhaltendes Kochen mit Wasser führt sie dagegen allmählig in Leimauflösung über, welche Umwandlung noch schneller, selbst ohne Anwendung von Wärme, durch Einwirkung von Alkalien und Säuren erreicht werden kann. Auf der Eigenschaft der Haut, sich mit mehreren Salzen, wie mit basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd, Quecksilberchlorid, namentlich aber mit den Gerbsäuren zu verbinden und durch Zutritt anderer Stoffe, als Alaun, Kochsalz und Fettsäuren, einen eigenthümlichen Zustand anzunehmen, der Art, daß sie bei zwar vermehrter Dichtigkeit und Härte doch Biegsamkeit und Festigkeit beibehält und der Fäulniß vollkommen widersteht — beruht die Kunst des Gerbens, die Gerberei, welche Lohgerberei genannt wird, wenn Gerbsäuren, Weißgerberei, wenn Alaun und Kochsalz, Sämischgerberei, wenn Fettsäuren diese Umänderung bewirken.

Das Fleisch oder die Muskelsubstanz besteht aus den Muskelfasern als dem Hauptbestandtheil, sodann einem dieselben einschließenden Zellgewebe, Nerven, Sehnenfasern, Fett, Lymph- und Blutgefäßen, von denen die letztern durch ihren alkalisch reagirenden Inhalt (Blut) die Farbe des Fleisches bedingen. Außerdem sind die genannten Theile von einer durch freie Milchsäure und Inosinsäure sauer reagirenden wässerigen Flüssigkeit durchsetzt, welche noch die krystallinischen, stickstoffhaltigen Körper Kreatin und Kreatinin, sodann unorganische Salze, als: Chlorkalium, Chlornatrium, Natron und Kalk an Phosphorsäure und Milchsäure gebunden, in Auflösung enthält. Im Mittel beträgt die Menge des Wassers 77%; die übrigen 23% vertheilen sich zu 17% auf die eigentliche Muskelfaser nebst den übrigen Gefäßen und Geweben, zu 4% auf die extractiven organischen, und zu 2% auf die löslichen anorganischen Stoffe.

Die eigentliche Fleischsubstanz ist bis jetzt von den begleitenden Geweben u. s. w. noch nicht vollständig isolirt worden, doch hat die Analyse jetzt wenigstens ergeben, daß die mit dem Namen Fibrin belegte Muskelsubstanz keineswegs mit dem Fibrin der eiweißartigen Körper identisch ist, wie man das glaubte. Man bereitet die möglichst gereinigte Muskelsubstanz auf die Weise, daß man das fein zerhackte, zuvor von Fett befreite Fleisch mit Wasser wiederholt extrahirt und auspreßt, wodurch eine röthlichgraue bis weiße, geruch- und geschmacklose Masse erhalten wird, die beim Trocknen ein gelbgraues Ansehen bekommt, sich dann leicht pulverisiren läßt und beim anhaltenden Kochen mit Wasser zu einer Art Gelée zergeht, worin noch ungelöste Muskelfaser enthalten ist, die sich nun nicht mehr so in Essigsäure auflöst, wie es bei der ungekochten Muskelsubstanz der Fall ist; diese quillt darin auf, löst sich zum Theil und geht dann in heißem Wasser gänzlich in Lösung über. Kalilauge löst das ungekochte extrahirte Fleisch ebenfalls und Salzsäure fällt die Lösung wieder; Blutlaugensalz schlägt die essigsaure Lösung nieder, und Salpetersäure bewirkt eine gelbe

Färbung des farblosen Fleisches. In mit Salzsäure angesäuertem Wasser löst sich die Muskelfaser fast ganz auf, was bei dem Blutfaserstoff besonders dann nicht der Fall ist, wenn noch mehr Säure hinzukommt.

Die mittelst Wasserextraction erhaltene, durch einen rothen Farbstoff gefärbte, durchsichtige Fleischflüssigkeit ist neuerer Zeit namentlich von Liebig untersucht worden. Um aus ihr die übrigen Stoffe darzustellen, bringt man zunächst das Albumin durch Erhitzen bis auf 56° C zum Coaguliren und nach Entfernung desselben ebenso den Farbstoff durch Steigerung der Temperatur bis zum Sieden; alsdann filtrirt man, fällt mit einer concentrirten Barytlösung, entfernt den aus phosphorsaurem Baryt und phosphorsaurer Bittererde bestehenden Niederschlag und engt bis zur Syrupconsistenz ein, wobei die sich an der Oberfläche bildende Haut abgenommen wird. An einem warmen Orte sich selbst überlassen, krystallisirt dann das Kreatin in kleinen farblosen Nadeln heraus, die man von der Mutterlauge abfiltrirt. Wird diese nun weiter eingedampft und nach und nach mit Alkohol versetzt, bis sie milchig trüb geworden ist, so scheiden sich daraus nach mehreren Tagen weiße körnige, blätterige oder nadelförmige Krystalle ab, welche ein Gemenge sind von vorzugsweise inosinsaurem Kali oder Baryt mit Kreatin und zuweilen auch phosphorsaurer Bittererde. Durch Auflösen dieser Krystallmasse in heißem Wasser und Zusatz von Chlorbarium wird beim Erkalten inosinsaurer Baryt erhalten, aus welchem nach vorherigem Umkrystallisiren die Inosinsäure mittelst Schwefelsäure abgeschieden werden kann. Gibt man zu der von jenem Krystallgemenge befreiten Mutterlauge ungefähr die fünffache Quantität Alkohol hinzu, so scheidet sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, was mit der leichteren nach ihrem Abheben und Versetzen mit Aether abermals der Fall ist; in der oberen ist neben milchsaurem Kali besonders Kreatinin enthalten, das aus der bis zur Syrupdicke eingedampften Flüssigkeit beim Erkalten in Krystallen erhalten werden kann, die man nur mit Alkohol abzuwaschen nöthig hat. In der schwereren gelblichen Schicht ist fast reines milchsaures Kali enthalten, woraus die Säure durch Zersetzen mit Schwefelsäure oder Oxalsäure und Ausziehen mit Aether erhalten werden kann. — Die übrigen organischen Stoffe der Fleischflüssigkeit sind noch nicht weiter bekannt geworden.

Das Kreatin $C_8H_9N_3O_4 + 2\,HO$ bildet farblose, durchsichtige, stark glänzende Krystalle, die bei 100° ihr Wasser abgeben und in kochendem Wasser leichter auflöslich sind, als in kaltem, wovon es die 74fache Menge nöthig hat; in kaltem Alkohol ist es fast gar nicht löslich. Sein Geschmack ist bitter und kratzend. Das Kreatin geht weder mit Säuren noch mit Basen Verbindungen ein und wird in seinen Lösungen durch die Einwirkung starker Säuren unter Abgabe von 2 HO in Kreatinin, und durch Behandlung seiner siedenden gesättigten Lösung mit Aetzbaryt unter Ammoniakentwicklung und Bildung von kohlensaurem Baryt in Sarkosin $C_6H_7NO_4$ verwandelt, zwei organische Salzbasen, deren schon früher bei dieser Gruppe Erwähnung geschah. Gleichzeitig

mit Sarkosin bildet sich auch Harnstoff nach der Formel $C_8H_9N_3O_4 + 2\,HO - C_6H_7NO_4 = C_2H_4N_2O_2$ (Harnstoff).

Das Kreatinin $C_8H_7N_3O_2$ ist in Wasser auflöslich, reagirt und schmeckt alkalisch und bildet mit Säuren krystallisirende Salze.

Die Inosinsäure $C_{10}H_6N_2O_{10}$ hat einen sauren, angenehmen, fleischbrühartigen Geschmack und verbreitet, in ihren Salzen auf Platinblech erhitzt, einen deutlichen Bratengeruch. Die Säure ist in Alkohol und Aether unlöslich.

Das Fett der Thiere ist theils in dem Zellgewebe in Gestalt kleiner Körnchen abgelagert, theils durchsetzt es die Muskeln, oder es findet sich in den Flüssigkeiten des animalischen Körpers als Kügelchen suspendirt, und soll bei einem Erwachsenen durchschnittlich den zwanzigsten Theil von der Masse des ganzen Körpers ausmachen. Die Fettsubstanz selbst ist bei den verschiedenen Thierklassen sowohl ihrer Zusammensetzung als ihrer äußern Beschaffenheit nach verschieden, worüber in einem frühern Abschnitte (vergl. Fette) das Nöthige bemerkt worden ist, indem sie sich von den vegetabilischen Fetten nicht unterscheiden. Für die Quelle des in dem thierischen Körper vorkommenden Fetts ist seit Liebig's Untersuchungen nicht allein der in den Pflanzen gegebene und nicht allzu bedeutende Vorrath an Fett zu betrachten, sondern es sind auch noch andere stickstofffreie Materien, wohin namentlich die sogenannten Kohlenhydrate gehören, als solche anzusehen, wofür unter Anderem die beobachtete Erzeugung von Buttersäure aus Zuckerlösung mittelst Käse und des den Fetten so nahe stehenden Wachses in dem Organismus der Bienen, denen nur Zucker zur Nahrung dient, nicht undeutlich sprechen. — Zuweilen bildet sich in den todten Cadavern, und wie Chevreul wahrscheinlich gemacht hat, durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das Fett derselben eine besondere Fettart, die Leichenfett, Adipocire, genannt worden ist und eine an Ammoniak gebundene Fettsäure enthält. Es ist eine weiße, geruchlose, käseartige Masse, die zuerst von Fourcroy am Ende des verflossenen Jahrhunderts in den großen Leichengruben des Kirchhofs des Innocens zu Paris entdeckt wurde.

Das Gehirn enthält neben Arterien und Venen vorzugsweise zwei verschiedene Substanzen, nämlich die weiße, aus cylindrischen Theilchen bestehende substantia medullaris oder Marksubstanz, und die aus Körnchen zusammengesetzte graue Corticalsubstanz. Nach Fremy sind die chemischen Bestandtheile Elaïn, Margarin, Cholesterin, zwei an Natron gebundene Fettsäuren, nämlich weiße, krystallinisch körnige, Phosphor einschließende Cerebrinsäure und die gelbe ölartige, gleichfalls Phosphor enthaltende Oleophosphorsäure, ferner Albumin und 88^0 Wasser.

Die Milch ist das Brustdrüsensecret der weiblichen Säugethiere, von weißer, mehr oder weniger ins Gelbliche oder auch zuweilen ins Bläuliche gehenden Farbe, alkalischer Reaction, süßlichem Geschmack und einem zwischen

1,018 und 1,045 schwankenden spec. Gew. Sie ist eine wässerige Lösung von Caseïn, Milchzucker, noch unbekannten extractiven Materien und unorganischen Salzen und erhält ihr eigenthümliches emulsionartiges Ansehen durch zahllose mikroskopische Kügelchen, die, unter einer Hülle von Caseïn, Fett (Butter) enthalten und in der Flüssigkeit suspendirt sind. Setzt man während der mikroskopischen Untersuchung etwas Essigsäure zur Milch, so nehmen die Kügelchen eine unregelmäßigere Gestalt an, platzen und entleeren zum Theil ihren Inhalt, der sich nun zu größeren Fetttropfen vereinigt. So lange die Kügelchen unverletzt sind, läßt sich durch Aether kein Fett daraus extrahiren. Schwefelsaures Natron und Kochsalz haben die Eigenschaft, die Kügelchen abzuscheiden, so daß sie von den übrigen Milchbestandtheilen durch Filtration getrennt werden können. Die Zusammensetzung der Milch ist je nach ihrem Ursprung und nach der gebrauchten Nahrung verschieden. Es wurden gefunden in der

	Caseïn.	Milchzucker.	Butter.
Kuhmilch	4,2%	3,4—4,3%	4—5%
Frauenmilch	3,5	3,2—6,2	1,3—3,9

außerdem ungefähr 0,5% unorganische Bestandtheile (die phosphorsauren Salze des Kalks, der Bittererde und des Eisenoxyds, Chlorkalium, Chlornatrium, Natron und freie Kohlensäure) und gegen 87% Wasser. Milchsäure ist in der frischen Milch nicht enthalten. Der größte Theil des Fetts scheidet sich aus der ruhig stehenden Milch an der Oberfläche als gelblicher Rahm ab; beim längeren Stehen aber an der Luft erleidet das Caseïn eine Veränderung, welche die allmälige Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure zur Folge hat, die Milch wird sauer und gerinnt zu einer geléeähnlichen Masse, in welcher das fetthaltige Caseïn durch Erwärmen von der sauren Molke, einer trüben, opalisirenden, durch Milchsäure gesäuerten Flüssigkeit, getrennt werden kann. Daß die gekochte Milch länger vor dem Sauerwerden zu bewahren ist, beruht in der sich dadurch bildenden Haut von Caseïn, welche vor der zu schnellen Einwirkung der Luft schützt. Ein Zusatz von Soda verhütet die Säuerung der Milch. Von der Gerinnung der Milch durch Lab oder Säuren, sowie von den einzelnen Bestandtheilen der Milch überhaupt war schon bei der Beschreibung des Caseïns, der Butter und der Zuckerarten die Rede. Die bei der künstlichen Fällung der frischen Milch sich von der aus Caseïn und Butter bestehenden festeren Masse abscheidende Flüssigkeit ist die süße Molke, welche noch allen Milchzucker enthält.

Die Frauenmilch ist mehr bläulichweiß, süßer als die Kuhmilch, wird nicht so schnell sauer und auch nicht so vollständig wie jene durch die Schleimhaut des Kälbermagens ausgefällt. Die alsbald nach der Geburt aus den Brustdrüsen entleerte milchähnliche Flüssigkeit führt den Namen Colostrum, welches die Colostrumkörperchen, unregelmäßige Conglomerate von Fetttröpfchen, enthält, die durch eine etwas granulöse Substanz mit einander verbunden sind.

Das Blut ist, so wie es die Adern der Wirbelthiere durchströmt, eine schwach gelbliche Flüssigkeit, bestehend aus einer wässerigen Lösung von Albumin, Fibrin und Salzen, der sogenannten **Blutflüssigkeit** (plasma, Intercellularflüssigkeit), welche durch die darin suspendirten Blutkörperchen roth gefärbt erscheint. — Man macht bekanntlich einen Unterschied zwischen arteriellem Blut, oder dem Blute der Adern, welches vom Herzen aus bis zu den entferntesten Körpertheilen geführt wird, und dem venösen Blut, oder demjenigen, welches durch die Blutadern oder Venen zu dem Herzen zurückströmt; jenes wird in der Lunge durch die Berührung mit dem atmosphärischen Sauerstoff heller gefärbt, dieses nimmt bei seinem Durchgang durch die Haargefäße wieder die dunklere Farbe an. Bei den höheren Thierklassen ist das Blut etwas dicklich und klebend, hat ein durchschnittliches spec. Gew. von 1,055, alkalische Reaction, einen gering faden und thierischen Geruch und einen schwach salzigen Geschmack. Begreiflicher Weise variiren aber diese Eigenschaften, namentlich der Färbung, durch mancherlei Einflüsse, wie Nahrungswechsel, Bewegung, physiologische und pathologische Verhältnisse. Das Blut der wirbellosen Thiere ist leichtflüssiger, viel heller, auch gelblich grün und farblos. Wir beschränken uns hier nur auf das Blut der Wirbelthiere.

Das dem Organismus entzogene Blut erleidet mehr oder weniger rasch, in 2 bis 6 Minuten, eine Veränderung, indem das sich abscheidende coagulirende **Fibrin** (Blutfaserstoff) die Blutkörperchen in sich einschließt und damit den sog. **Blutkuchen**, die placenta, eine dickliche Masse, gewöhnlich von der Form des Gefäßes, bildet, welche dadurch von dem **Blutwasser** oder dem **Serum**, der übrigen gelblichen Flüssigkeit des Bluts, getrennt wird. Durch einen Zusatz einer überschüssigen Menge von concentrirter Glaubersalzlösung oder anderer Mineralsalze zum frischgelassenen Blute wird die Gerinnung des Fibrins verzögert, während die Blutkörperchen präcipitirt werden. Wird aber das Blut geschlagen oder gequirlt, so scheidet sich das Fibrin in gelben Flocken ab und die übrige Flüssigkeit bleibt undurchsichtig roth durch die zurückgebliebenen Blutkörperchen.

Die Blutkörperchen der Säugethiere sind runde, die der übrigen Wirbelthiere elliptisch geformte platte Scheibchen, von sehr verschiedenem Durchmesser je nach der Thierklasse, der sie angehören. Der Durchmesser der menschlichen Blutkörperchen beträgt gegen $^1/_{300}$ Par. Linie. Die chemische Zusammensetzung derselben ist eine sehr complicirte und noch keineswegs als eine bekannte anzusehen, was namentlich von der Natur der Hüllenmembran und der Kerne gilt. Der anwesenden eiweißartigen Materie, welche man für identisch mit der in der Krystalllinse des Auges hält, hat man den Namen **Globulin**, und dem eigentlichen rothen Pigment der Blutkörperchen den Namen **Hämatin** gegeben, welches letztere seine Farbe einem Gehalt von ungefähr 7% Eisen verdankt. Außerdem enthalten die Blutkörperchen noch Fettsäuren (vielleicht gepaarte Fett-Phosphorsäuren), noch unbekannte Extractivmaterie, Wasser und unorganische Salze, als namentlich phosphorsaures Kali und Chlorkalium, dann phosphor-

saure Erden, Kochsalz, und sehr geringe Mengen von schwefelsaurem Alkali, endlich von gasförmigen Stoffen Kohlensäure, Stickstoff und Sauerstoff.

Die Intercellularflüssigkeit des Bluts, welche allein ungefähr 90% Wasser enthält, besteht aus diesem und aus den schon bei den Eiweißkörpern abgehandelten Fibrin und Albumin, sodann aus Fetten, Zucker, Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Gallensäure und die vorher bei den Blutkörperchen aufgeführten Gase und unorganischen Salze mit vorwiegendem Natrongehalt.

Das normale venöse Blut wurde zusammengesetzt gefunden aus 79% Wasser, 7 Albumin, 0,3 Fibrin, Blutkörperchen 12,7, Fett 0,1 und Salze 1%. Das Blut ist das eigentliche formbildende Element des Thierkörpers. Es entsteht durch den Verdauungsprozeß aus den umgewandelten Nahrungsmitteln und wird durch die Gefäße allen Körpertheilen zugeführt, um hier Form anzunehmen, Muskel, Sehnen, Horn, Knochen u. s. w. zu bilden, oder die abgeschiedenen und verbrauchten Stoffe zu ersetzen.

Die Lymphe ist der Inhalt der von allen Theilen des Körpers her in die Blutgefäße einmündenden Lymphgefäße und bildet eine gelbliche, klebrige, alkalisch reagirende Flüssigkeit von schwach salzigem Geschmack, die, wie sie ihren Bestandtheilen nach dem Blute sehr ähnlich ist, auch wie dieses gerinnt. Sie enthält die den Blutkörperchen entsprechenden, aber kleineren farblosen Lymphkörperchen, Fett, Fibrin, Albumin, unbekannte extractive Materie und die Salze, wie sie im Blute anwesend sind. Ihr Ursprung ist unbekannt. Diejenigen Lymphgefäße, welche vom Darmkanal ausgehen, führen von hier eine Flüssigkeit fort, welche, mit Lymphe untermischt, erst aus dem Ductus thoracicus gesammelt werden kann; sie ist mit dem besondern Namen Chylus oder Milchsaft belegt worden und dient, da sie ein Produkt des Verdauungsvorgangs ist, als Material zur Blutbildung. Der Chylus ist ein durch seinen Gehalt an Fettkügelchen milchig trübes, alkalisch reagirendes Liquidum von schwach salzigem und fadem Geschmack, welches die farblosen Chyluskörperchen und in geringer Menge auch farbige Blutkörperchen einschließt Auch hier sind die chemischen Bestandtheile die des Bluts, und es findet also auch in Folge dessen ein Coaguliren statt, sobald der Chylus dem Organismus entzogen ist. Der Kuchen enthält die vom Fibrin eingeschlossenen Körperchen und Fettpartikelchen, das Serum die bekannten Salze, extractiven Stoffe und reichlich Fett und Albumin.

Wie der Chylus, so sind auch noch andere Flüssigkeiten, wie der Speichel, der Magensaft, die Pankreasflüssigkeit, der Darmsaft und die Galle in dem Verdauungsprozeß von wesentlichem Momente, weßhalb sie hier noch kurz besprochen werden sollen.

Der Speichel ist das Sekret der in die Mundhöhle ausgehenden Speicheldrüsen, welche je nach dem Grade des auf sie wirkenden Reizes mehr oder weniger davon aussondern, und zwar im erstern Falle solchen mit alkalischer,

im andern Falle mit saurer Reaktion. Er ist eine schwach opalisirende, etwas klebrige, fadenziehende Flüssigkeit, ohne besonders merklichen Geruch und Geschmack, von einem zwischen 1,004 bis 1,008 schwankenden spec. Gew., und immer mit dem in der Mundhöhle ebenfalls abgesonderten Schleim vermischt, welcher aber beim ruhigen Stehen zu Boden sinkt, indem sich zugleich ein aus Pflasterepithelien und den sog. Schleimkörperchen bestehender flockiger Bodensatz erzeugt. Das schleimfreie Sekret der Parotis (Parotidenspeichel) ist wasserhell und nicht klebrig, und enthält eine dem Albumin nahe kommende Substanz, gebunden an die fixen Alkalien, dann Epithelium, Schleimkörperchen, eine mit Kali vereinigte fette Säure, extractive Materie, Chloralkalien, phosphorsaure Salze, höchst geringe Mengen von schwefelsaurem Kali und Schwefelcyankalium (?). Einige Metallsalze fällen den Speichel, ebenso Gerbsäure und Alkohol. Unter dem Namen **Ptyalin** ist von verschiedenen Untersuchern ein solcher Niederschlag beschrieben worden, den sie als den eigentlichen Speichelstoff betrachteten; aber die Angaben darüber stimmen nur darin überein, daß er Stärkemehl sehr bald in Dextrin und Zucker zu verwandeln fähig sei, eine Eigenschaft, die indessen, wie bekannt, den eiweißartigen Körpern ebenfalls eigen ist.

Der Magensaft wird von den Lab- oder Pepsindrüsen der Magenschleimhaut abgeschieden, wenn die in den Magen gelangten Speisen eine Erregung derselben bewirken. Er ist nach dem Absatz des beigemischten Schleims und der Zellentheilchen der Drüsen ein klares, farbloses, dünnflüssiges Liquidum, von saurer Reaction, schwachem eigenthümlichem Geruch und salzigem Geschmack. Sein spec. Gew. ist zu 1,005 bestimmt worden. Die Bestandtheile des Magensafts sind außer den angeführten: freie Milchsäure, zuweilen auch Buttersäure, sodann milchsaure Salze, reichliche Mengen von Chlorverbindungen des Natriums, Calciums und Magnesiums, Spuren von Eisenchlorür und phosphorsaurem Kalk und geringe Mengen noch unbekannter organischer Materien. Der Magensaft hat die Eigenschaft, die organischen stickstoffhaltigen Substanzen aufzulösen, nicht aber die stickstofffreien; diese Kraft geht verloren durch Siedhitze, ätzende Alkalien und starke Säuren, während die Anwesenheit ganz schwacher Säuren dazu erforderlich ist. Das die Auflösung bewirkende Prinzip schreibt man der Anwesenheit eines Körpers zu, den man **Pepsin** genannt, aber noch nicht in reinem Zustande dargestellt hat. Dieser durch Fällen des Magensafts mit essigsaurem Bleioxyd, Zerlegung mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen und Niederschlagen mit absolutem Alkohol erhaltene Körper löst coagulirtes Eiweiß in der That auf und schlägt das Caseïn nieder. Das Pepsin wirkt bei der Verdauung wie ein Ferment.

Der pankreatische Saft, der Saft der Bauchspeicheldrüse ist eine klare farblose, etwas klebende, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit, welche alkalisch reagirt und ein spec. Gew. = 1,008 hat. Durch die Siedhitze trübt er sich kaum; auch Alkohol, Essigsäure, Salpetersäure u. s. w. bewirken eine

nur ganz unbedeutende Fällung. Stärkemehl wird von ihm noch leichter als vom Speichel in Dextrin und Traubenzucker verwandelt. Die Pankreasflüssigkeit enthält keine Formbestandtheile, aber ein butterartiges Fett, geringe Mengen organischer Extractivmaterie, die üblichen Salze und namentlich eine dem Albumin oder dem Caseïn nahe stehende Substanz, welche von Essigsäure niedergeschlagen und durch einen Ueberschuß derselben beim Erwärmen wieder aufgelöst wird; Hitze coagulirt sie nicht vollständig, Alkohol bewirkt einen in Wasser löslichen Niederschlag. Die Aufgabe des Pankreassafts ist, die von dem Speichel begonnene Umwandlung des in der Nahrung genossenen Stärkemehls in Dextrin und Zucker zu vollenden.

Der Darmsaft ist die, die innern Wände des Darmkanals überziehende, durch die Drüsen der Darmschleimhaut abgesonderte, farblose, glasartige, zähe Masse, welche alkalisch reagirt und ihren Bestandtheilen nach sich den Sekreten anderer Schleimhäute anschließt. Wasser löst wenig davon auf, Siedhitze trübt es kaum, Alkohol, Säuren und Salze bewirken Niederschläge.

Die Galle, das Sekret der Leber, wird der Gallenblase oder den Gallengängen entnommen und bildet im noch frischen Zustande je nach ihrem Ursprunge eine gelbe, grüne, braune, gelbgrüne oder braungrüne Flüssigkeit, welche schleimig und fadenziehend ist, einen bittern, hinterher etwas süßen Geschmack und einen eigenthümlichen, zuweilen an Moschus erinnernden Geruch besitzt. Ihre Reaction auf Pflanzenfarben erweist sich in der Regel als schwach alkalisch; ihr spec. Gew. variirt je nach dem Grade ihrer Flüssigkeit. Festere Körperchen sind in der reinen Galle, in einigen Fällen etwas krystallisirtes Cholesterin ausgenommen, nicht nachweisbar, und die in der frisch gesammelten vorkommenden gehören dem beigemengten Schleim an, welcher die Galle sehr leicht in Fäulniß versetzt. Alkohol oder Essigsäure bewirken die Abscheidung dieses Schleims. Die Bestandtheile der frischen Galle sind namentlich Wasser, cholsaures und choleïnsaures Natron, Farbstoffe, durch die Namen Gallenbraun oder Cholepyrrhin, Gallengrün oder Biliverdin und Gallengelb oder Bilifulvin unterschieden, sodann Cholestearin und als weniger wesentlich Elaïn, Margarin, Gallenblasenschleim und die gewöhnlichen unorganischen Salze, denen auch kohlensaures Ammoniak, einfach und doppelt kohlensaures Natron beigemischt sind. Da frische Menschengalle nur selten zur Untersuchung vorliegen kann, so hat sich diese in der Regel auf die Galle der Ochsen beschränkt. Die neuesten Arbeiten über Galle verdanken wir Strecker, dessen Resultate hier besonders berücksichtigt werden sollen.

Eine Reinigung der Galle läßt sich auf die Weise vornehmen, daß man sie im Wasserbade bis zur Trockne eindampft und den Rückstand wieder mit Alkohol aufnimmt, wodurch der Schleim ungelöst zurückbleibt. Nachdem nun die Farbstoffe durch Behandeln mit Thierkohle beseitigt und die Flüssigkeit von neuem zur Trockne eingedampft worden ist, können aus dem so erhaltenen amorphen weißen Rückstand Cholesterin und Fett mittelst Aether extrahirt

werden, während sich die gereinigte Masse, wenn sie bei 110—120° eingetrocknet wurde, nach einiger Zeit in seidenglänzende Krystalle umgewandelt hat, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen.

Das sicherste Reagenz auf Galle ist die Pettenkofer'sche Probe, welche darin besteht, daß dieselbe durch Zusatz von einigen Tropfen einer Zuckerlösung und reiner concentrirter Schwefelsäure schön purpurviolett gefärbt wird.

Die Cholsäure $C_{52}H_{42}NO_{11} + HO$ stellt man dadurch dar, daß man die, ungefähr wie oben angegeben, krystallisirt erhaltene Galle noch ätherhaltig in Wasser auflöst, die Lösung mit Schwefelsäure versetzt, wodurch sie sich milchig trübt und nach 24stündiger Ruhe Krystalle absetzt, die nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden und dann reine Cholsäure sind. Außerordentlich feine weiße Nadeln von süßlich bitterem Geschmack, welche in Aether wenig, leicht in Alkohol, starken Säuren, verdünnten kaustischen und kohlensauren Alkalien, wie in Barytwasser auflöslich sind. Blei-, Eisen-, Kupfer-, Silbersalze erzeugen Niederschläge in der Lösung der Säure, welche für sich in der Siedhitze in die prozentisch gleich zusammengesetzte Paracholsäure, die in Wasser unlöslich ist, übergeht. Eine dritte Modifikation ist jene harzartige Masse, die in Berührung mit Aether Krystallgehalt annimmt. Beim Kochen der Cholsäurelösung mit concentrirten Alkalien oder Säuren spaltet sie sich in Cholalsäure $C_{48}H_{39}O_9 + HO$ (früher Cholsäure), und indem gleichzeitig 2 HO aufgenommen werden, in Glycocoll $C_4H_5NO_4$. Da sich unter ähnlichen Verhältnissen die Hippursäure ebenfalls in Glycocoll und in eine stickstofffreie Säure spaltet, so ist angenommen worden, daß diese Säuren gepaarte Glycocollverbindungen seien. Die Cholalsäure krystallisirt.

Bei jener Zerlegung der Cholsäure geht die Einwirkung der Säuren sogleich weiter, es bildet sich beim längeren Kochen Choloïdinsäure $C_{48}H_{39}O_9$ und zuletzt Dyslysin $C_{48}H_{36}O_6$, zwei harzartige Körper, welche sich nur durch einen Austritt von Wasser gebildet haben, das bei der Behandlung derselben mit alkoholischer Kalilösung wieder aufgenommen wird und sie zurückverwandelt.

Choleïnsäure $C_{52}H_{45}O_{14}NS_2$ ist die andere Stickstoff und Schwefel enthaltende Säure, welche, wie die beschriebene stickstoffhaltige aber schwefelfreie Cholsäure an Natron gebunden, mit dieser den wesentlichsten Bestandtheil der Galle ausmacht. Wir übergehen ihre Darstellung, da sie im reinen Zustande noch nicht erhalten werden konnte. Da sie durch Alkalien und concentrirte Säuren, wie die Cholsäure, eine Spaltung in Cholalsäure und Taurin $C_4H_7O_6NS_2$ erleidet, so nimmt man an, daß die Formel beider zusammen genommen, weniger 2 HO, die Zusammensetzung der Choleïnsäure so wie oben aufgeführt, ausdrücken müsse, und diese ebenfalls eine gepaarte Cholsäure sei. Die Choleïnsäure verhindert die Fällung der Cholsäure durch verdünnte Säuren und ist die Ursache, daß Cholesterin und Fette in der Galle aufgelöst sind.

Das Taurin ist ein Gährungsprodukt der Galle, und wird außerdem dargestellt durch anhaltendes Kochen der von Schleim befreiten Galle mit

Salzsäure, Abfiltriren der gebildeten Choloïdinsäure, Entfernen des Chlornatriums durch Krystallisation und Ausziehen der Mutterlauge mit heißem Alkohol, aus welchem dann beim Erkalten das Taurin in schönen, farblosen, harten Krystallen anschießt. Dieser vollständig indifferente Körper hat einen erfrischenden Geschmack, ist in Wasser löslich, in absolutem Alkohol sehr wenig, wird selbst durch concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure nicht zerstört und hält gegen Reagenzien seinen Schwefelgehalt verdeckt. Seine Auflösung in Kalihydrat entwickelt beim Verdunsten Ammoniak und enthält, sobald dieses entfernt ist, schwefligsaures und essigsaures Kali.

Die Hyocholinsäure $C_{54}H_{43}NO_{10}$, ebenfalls eine gepaarte Glycocollverbindung, ist, an Alkalien gebunden, der Hauptbestandtheil der Schweinegalle. Sie ist eine amorphe, weiße, harzartige Masse, die in Alkohol leicht, in Wasser und Aether fast unlöslich ist.

Das Cholesterin (Gallenfett) ist, außer in der Galle, auch im Gehirn, im Rückenmark, im Eidotter, in den Excrementen, im Blut und in den meisten übrigen Flüssigkeiten des Thierkörpers, sowie in den Gallensteinen, den Konkretionen der Gallenblase und Gallengänge, enthalten, und wird am besten aus den letztern durch Ausziehen derselben mit kochendem Alkohol gewonnen, aus welchem es beim Erkalten in schönen, großen Blättern krystallisirt. Es ist geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich, schmilzt bei 137°, brennt mit rußender Flamme und bildet mit Kalilauge keine Seife. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Wärme roth gefärbt und unter Abgabe von Wasser in drei Kohlenwasserstoffe, Cholesteriline, zerlegt. Durch Kochen mit starker Salpetersäure wird es in Cholesterinsäure $C_8H_4O_4 + HO$, mehrere fette Säuren und einige andere Körper verwandelt. Seine Formel ist noch nicht festgestellt.

Hinsichtlich der noch sehr wenig gekannten Gallenfarbstoffe beschränken wir uns nur auf die oben geschehene Aufführung der Namen derjenigen gefärbten Stoffe, die man aus den Gallensteinen und der Galle des Ochsen erhalten hat.

Der Harn ist die von den Nieren abgeschiedene, bernsteingelbe, sehr wasserhaltige Flüssigkeit, welche, wie sie überhaupt sehr zusammengesetzter Natur ist, auch noch in dieser Beziehung von dem Organismus der verschiedenen Thierklassen, wie von der Nahrung abhängt. Der Harn der von gleicher Nahrung lebenden Thiere zeigt im normalen Zustande viel Uebereinstimmendes. Der Harn des gesunden Menschen reagirt sauer, hat einen bittersalzigen Geschmack und einen eigenthümlich aromatischen Geruch. Sein spec. Gew. schwankt zwischen 1,005 und 1,03. Er verläßt den Körper mit der diesem eigenen mittleren Temperatur und wird entweder klarer, indem sich die darin enthaltenen Schleimtheilchen zu Boden setzen, oder er trübt sich auch von den bei herabsteigender Temperatur sich zum Theil nicht mehr in Auflösung erhaltenden festen Bestandtheilen. Läßt man ihn längere Zeit stehen, so geht die saure Reaction allmählig in die alkalische über, der Geruch wird scharf und es setzt sich ein

Schleim und Epithelialtheilchen enthaltender krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia und phosphorsaurer Kalkerde ab. Es beginnt die Faulung des Harns, indem sich aus der Umwandlung des Harnstoffs kohlensaures Ammoniak bildet, welches die Ursache des Aufbrausens eines solchen Harns durch Säuren ist. Die wesentlichen Bestandtheile des normalen Menschenharns sind: Wasser, Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Kreatin, Kreatinin, Schleim und Salze, welche letzteren vorzugsweise in Chloralkalien, schwefelsauren Alkalien und Erdphosphaten bestehen; auch Eisenoxyd und Kieselerde sollen darunter sein. Bei krankhaften Zuständen hat man im Harn Fett, Gallenfarbstoff und verschiedene andere Farbstoffe, Eiweiß, Blut, Eiter, Samen, Traubenzucker, Xanthin, Cystin, Oxalsäure und saure oxalsaure Salze angetroffen.

Der Harn der fleischfressenden Thiere, mit welchem der des Menschen am meisten übereinstimmt, und welcher überwiegend Harnstoff enthält, ist von dem der Pflanzenfresser, welchem sich der Menschenharn bei ausschließlicher Pflanzennahrung anreiht, und der sehr wenig Harnsäure und phosphorsaure Erden, aber viel Hippursäure und kohlensaure Salze enthält, verschieden. Der Harn der Vögel und der Schlangen ist sehr reich an Harnsäure. Der Pferdeharn enthält zuweilen Benzoësäure statt der Hippursäure.

Der Harnstoff ist schon unter den Alkaloïden beschrieben worden.

Die Harnsäure $C_5HN_2O_2 + HO$ kommt außer in den erwähnten Harnarten noch in den Gelenkconcretionen Gichtkranker und in den in den Harnwegen zuweilen entstehenden Concretionen, den sog. Harn- oder Blasensteinen vor und wird beim Erkalten des Harns oder auf Zusatz von Salzsäure unrein, als grauer oder röthlicher Absatz, ausgeschieden. Die beste Ausbeute indessen erhält man aus den Blasensteinen, dem Guano und den Schlangenexcrementen. Guano ist die Excrementmasse von Seevögeln genannt worden, welche, auf einigen Südseeinseln seit undenklichen Zeiten angehäuft, mächtige Lager bildet und jetzt als werthvolles Düngmittel ausgebeutet wird.

Aus den an saurem harnsauren Ammoniak sehr reichen weißen Schlangenexcrementen gewinnt man die Harnsäure, indem man jene in Kalilauge auflöst und so lange damit digerirt, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt. Leitet man dann Kohlensäuregas hinein, so bildet sich ein körniger Niederschlag von harnsaurem Kali, das mit kaltem Wasser ausgewaschen, in verdünnter Kalilauge gelöst und so noch heiß in wässrige Salzsäure gegossen wird, wodurch sich die Harnsäure als weißes, aus feinen Krystallschuppen bestehendes Pulver absetzt, welches feuchtes Lakmuspapier röthet und geruch- und geschmacklos ist. Kaltes Wasser löst so gut wie nichts davon auf und auch kochendes nur wenig; Alkohol oder Aether aber gar nichts; von Alkalien und Schwefelsäure dagegen wird die Harnsäure mit Leichtigkeit aufgenommen und aus jenen durch Säuren, aus dieser durch Wasser wieder ausgefällt. Concentrirte Salzsäure löst sie etwas besser als Wasser auf. — Bei der trockenen Destillation zersetzt sich die Harnsäure, indem kohlensaures Ammoniak, Cyanammonium, Cyanwasserstoffsäure

und Brandöl entweichen, worauf sich ein aus Harnstoff und Cyanursäure bestehendes Sublimat bildet und stickstoffhaltige Kohle zurückbleibt. Oxydationsmittel liefern aus der Harnsäure eine Reihe neuer interessanter, meist von Wöhler und Liebig entdeckter Körper, welche durch weitere Umwandlungen die Zahl der Derivate dieser Säure sehr vermehren. Wir werden diese Verbindungen alsbald einzeln aufführen. — Mit Basen bildet die Harnsäure neutrale und saure Salze, von denen die letzteren, welche allein besser bekannt sind, mit wenigen Ausnahmen in Wasser schwer lösliche, weiße, erdige Pulver darstellen. Zur Nachweisung auch der geringsten Mengen von Harnsäure bedient man sich besonders ihres charakteristischen Verhaltens gegen Salpetersäure. Dampft man nämlich ihre Lösung in dieser Säure, die nicht zu concentrirt sein darf, bis zur Trockne ab, so bleibt ein röthlich gefärbter Rückstand, der, wenn er mit Ammoniakdämpfen in Berührung gebracht wird, eine purpurrothe Farbe annimmt, die auf Zusatz von Kali purpurblau wird.

Die Harnsedimente bestehen aus Harnsäure oder harnsauren Salzen, von denen jene in der Regel krystallinisch, diese amorph erscheinen; sie sind meist durch gelbe, rothe, braune, grünliche u. s. w. Farbstoffe gefärbt. Gewöhnlich ist die Form der stärkeren größeren Concretionen rundlich platt, seltener von ebenen Flächen begrenzt oder ästig, ihre innere Textur gleichförmig oder concentrisch schalig. Ihre Zusammensetzung ist sehr verschieden, doch bestehen die meisten aus Harnsäure neben sehr geringen Mengen harnsaurer und phosphorsaurer Salze. Andere Harnsteine enthalten als Hauptmasse harnsaures Ammoniak, wieder andere oxalsauren Kalk, und diese werden dann Maulbeersteine genannt wegen ihrer rauhen warzigen Oberfläche. Nicht weniger häufig als diese werden die Steine aus phosphorsaurem Kalk mit phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia bestehend angetroffen, auch wohl diejenigen, welche phosphorsaure Ammoniak-Magnesia enthalten. Bei weitem seltener sind die Steine aus phosphorsaurem Kalk, sowie die aus Cystin $C_6H_6NO_4S_2$ und die aus Xanthin $C_5H_2N_2O_2$.

Wir wenden uns nun zu den Derivaten der Harnsäure.

Alloxan $C_8H_4N_2O_{10}$, ein in schönen, großen, farblosen Rhomboëdern krystallisirender, in Wasser löslicher Körper von metallisch säuerlichem Geschmack und saurer Reaction, entsteht als krystallinisches Pulver, indem man reine Harnsäure in Salpetersäure von 1,41 spec. Gew. so einträgt, daß keine wesentliche Temperaturerhöhung eintritt.

Alloxantin $C_8H_5N_2O_{10}$, ein in kleinen Krystallen auftretender Körper, der Lakmus röthet, in siedendem Wasser auflöslich ist, sich an Ammoniak enthaltender Luft roth färbt und, aufgelöst, mit Barytwasser einen veilchenblauen Niederschlag erzeugt, der beim Kochen weiß wird und wieder verschwindet. Es entsteht auf mancherlei Weise, so z. B. durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf eine Alloxanlösung, oder von Zinnchlorür auf dieselbe, oder von verdünnter warmer Salpetersäure auf Harnsäure und nachheriges vorsichtiges Eindampfen der gesättigten Flüssigkeit.

Alloxansäure $C_8H_2N_2O_8$, zweibasische Säure, bildet sich, wenn zu einer Auflösung von Alloxan bis zum Trübbleiben der Flüssigkeit Barytwasser zugesetzt wird, worauf sich allmälig das Barytsalz in weißen glänzenden Blättchen absetzt, aus welchem durch Zerlegung die Alloxansäure gewonnen werden kann. Diese krystallisirt in kleinen feinen, zu Warzen gruppirten Nadeln, ist in Wasser leicht, weniger in Alkohol und noch weniger in Aether auflöslich, schmeckt scharf sauer und wird, in ihrer wässrigen Lösung bis zum Sieden erhitzt, in Kohlensäure, Wasser, körnig krystallinische Leucotursäure $C_6H_2N_2O_5 + HO$ und einen indifferenten Körper Difluan $C_6H_4N_2O_5$ verwandelt. Die Lösungen der alloxansauren Salze geben beim Erhitzen Harnstoff und Mesoxalsäure $C_3H_4 + HO$, welche aus dem Barytsalz abgeschieden und zur Krystallisation gebracht werden kann.

Mykomelinsäure $C_8H_5N_4O_5$ entsteht an Ammoniak gebunden durch Einwirkung desselben auf Alloxan in der Wärme, Zersetzung des gebildeten Salzes mittelst Schwefelsäure und Trocknen des gallertartigen Niederschlags. Gelbes Pulver, das sich in kaltem Wasser schwer auflöst, Lakmus röthet und keine krystallisirenden Salze bildet.

Thionursäure $C_8H_7N_3S_2O_{14}$ ist das Produkt der Einwirkung von schwefliger Säure und Ammoniak auf Alloxan. Krystallinische, in Wasser leicht lösliche, stark sauer schmeckende Masse, in welcher die Schwefelsäure nicht direkt nachweisbar ist.

Parabansäure $C_6H_4N_2O_6 = C_6N_2O_4 + 2HO$ krystallisirt in farblosen Blättchen oder Säulen, ist schmelz- und sublimirbar und entsteht durch Digeriren von Alloxan oder Harnsäure mit mäßig concentrirter Salpetersäure und Eindampfen bis zur Syrupconsistenz. Die Auflösungen ihrer Salze mit starken Basen gehen beim Erwärmen in oxalursaure Salze über, deren Säure, die Oxalursäure $C_6H_3N_2O_7 + HO$, ein weißes krystallinisches Pulver darstellt.

Dialursäure $C_8H_4N_2O_8$ entsteht als ein krystallisirter, stark saurer Körper beim fortgesetzten Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit, aus welcher auf demselben Wege aus Alloxan schon Alloxantin entstanden war.

Uramil $C_8H_5N_3O_6$ bildet kleine, seidenglänzende Nadeln oder Blättchen, die in kochendem Wasser nur wenig, aber leicht in Ammoniak auflöslich sind. Diese Lösung färbt sich an der Luft purpurroth und setzt grüne Krystallnadeln ab. Kali und Schwefelsäure lösen es ebenfalls sehr leicht auf; Salpetersäure zersetzt es und macht Alloxan entstehen. Das Uramil bildet sich, wenn eine siedende Lösung von thionursaurem Ammoniak mit Salzsäure versetzt wird. Nimmt man statt der Salzsäure hierbei aber Schwefelsäure, so entsteht Uramilsäure $C_{16}H_{10}N_5O_{15}$, welche in seidenglänzenden Nadeln krystallisirt.

Murexid $C_{12}H_6N_5O_8$ (purpursaures Ammoniak) ist der schöne, in kleinen vierseitigen Prismen krystallisirende Körper, welcher mit zweien seiner Flächen grünes Licht, wie die Flügeldecken der Kanthariden, reflektirt und im durchgelassenen Lichte granatroth erscheint. Das Pulver der Krystalle ist roth und wird unter dem Polirstahl metallähnlich grün. Wasser löst diesen Körper besonders im Sieden auf, in Alkohol und Aether ist er unlöslich. Aus der siedenden, gesättigten wässerigen Lösung scheiden Schwefelsäure oder Salzsäure Murexan ab, und in der Flüssigkeit bleiben Alloxan, Alloxantin, Harnstoff und Ammoniak in Lösung. Kali löst das Murexid mit indigblauer Farbe auf, die beim Erhitzen aber verschwindet, indem sich unter Ammoniakentwicklung Murexan bildet, welches durch Säuren abgeschieden werden kann. Das Murexid entsteht auf mancherlei Weise, so z. B., wenn man zu einer Lösung von Alloxan mit Alloxantin in kochendem Wasser nach einiger Abkühlung kohlensaures Ammoniak hinzusetzt, oder wenn man gleiche Theile von Uramil und Quecksilberoxyd mit Wasser, dem man etwas Ammoniak beimischt, kocht, wie überhaupt die Anwesenheit von Ammoniak bei seiner Darstellung immer nothwendig ist. Es zeigt ein ganz indifferentes Verhalten.

Murexan $C_6H_4N_2O_5$ (Purpursäure) bildet ein aus kleinen weißen seidenglänzenden Schüppchen bestehendes Pulver, das sich in Wasser und verdünnten Säuren nicht, aber leicht in concentrirter Schwefelsäure und in Kalilauge auflöst, ohne das letztere zu sättigen. An der Luft wie unter dem Einfluß von Ammoniak färbt es sich roth, indem es in Murexid übergeht.

Allitursäure $C_6H_2N_2O_3 + HO$ ist ein krystallinisch gelbes Pulver, das sich beim raschen Abdampfen einer Auflösung von Alloxantin in Salzsäure erzeugt.

Noch weniger bekannte Säuren sind die Dilitursäure und die Hydrurilsäure, deren Bildungsweise noch unentschieden ist.

Allantoïn $C_8H_5N_4O_5 + HO$ bildet sich durch Erhitzen von Harnsäure mit Wasser und Bleisuperoxyd und schießt außerdem aus der Allantoïsflüssigkeit, dem Nierensecret des Kuhfötus, beim Eindampfen in farblosen Prismen an, die sich in kaltem Wasser sehr schwer auflösen.

Hippursäure $C_{18}H_8NO_5 + HO$ (Harnbenzoësäure) macht einen wesentlichen Harnbestandtheil der Pflanzenfresser aus, ist aber auch im Menschenharn zu finden, namentlich während der Harnzuckerruhr. Bittermandelöl, Benzoësäure und Zimmtsäure gehen im Organismus in Hippursäure über. Zu ihrer Darstellung benutzt man den Harn von Kühen und Pferden, die sich längere Zeit ruhig verhalten haben, da der Harn dieser Thiere nach der Anstrengung fast nur Benzoësäure liefert. Der mit Kalkmilch aufgekochte, filtrirte und eingeengte Harn wird nach und nach mit einem Ueberschuß von Salzsäure versetzt und die hierdurch abgeschiedene und mit kaltem Wasser gewaschene Hippursäure durch abermaliges Auflösen mit Kalkmilch u. s. w. wie vorher und Umkrystallisiren von beigemengten färbenden Materien gereinigt. Die

Säure krystallisirt in glänzend weißen Prismen oder Nadeln, die sich nur wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser und in Weingeist lösen, sauer reagiren und in der Wärme schmelzen. Von der ihr ähnlichen Benzoësäure unterscheidet sie sich durch die Krystallform, durch die geringere Löslichkeit in Wasser und durch ihre Produkte der trockenen Destillation, welche namentlich in benzoësaurem Ammoniak, einem gelben wie Tonkabohnen riechenden Oel, und Verbreitung eines Blausäuregeruchs bestehen. Durch Kochen mit Säuren und Alkalien zerfällt sie in Benzoësäure und Glycin.

Register.

Die in dem Abriß der Geschichte vorkommenden Namen sind hier nicht mit angeführt.

Sinnstörende Druckfehler.

Seite 33	Zeile 13	v. o.	lies	Barium statt Baryium
„ 33	„ 22	v. u.	„	Carbonium statt Carbonicum
„ 33	„ 16	v. o.	„	Boron statt Borum
„ 53	„ 17	v. o.	„	$3SO_3$ statt SO_3
„ 53	„ 16	v. u.	„	Eisenoxyd statt Eisenoxydul
„ 71	„ 13	v. o.	„	—50° statt 50°
„ 76	„ 9	v. o.	„	69,57 O statt 69,57
„ 79	„ 1	v. u.	„	HO statt H
„ 80	„ 1	v. o.	„	HO statt H
„ 103	„ 10	v. o.	„	rauchende statt riechende
„ 104	„ 8	v. o.	„	Schwanhardt statt Schwanberg
„ 106	„ 2	v. o.	„	Gahn statt Hahn
„ 116	„ 4	v. o.	„	Arsenikfulfür statt Arsenikfulfid
„ 116	„ 14	v. o.	„	Arsenikfulfid statt Arsenikfulfür
„ 119	„ 5	v. u.	„	schwache statt schwarze
„ 125	„ 13	v. u.	„	$2BO_3$ statt BO_3
„ 128	„ 19	v. u.	„	$+ 3SO_3$ statt $+ SO_3$
„ 129	„ 14	v. u.	„	coaksähnliche statt kalkähnliche
„ 149	„ 8	v. u.	„	Hydrocyansäure statt Hydracyansäure
„ 204	„ 8	v. u.	„	Thonerde durch, statt Thonerde mit dieser durch
„ 205	„ 1	v. o.	„	$Al_2\ O_3$ statt $Al_3 = O_3$
„ 212	„ 3	v. o.	„	Großalmerode statt Großaimerode
„ 221	„ 11	v. u.	„	Eisenoxyduloxyd statt Eisenoxydul
„ 228	„ 18	v. u.	„	$\times\ 2\ (FeO\ .\ SO_3)$ statt $+\ FeO\ .\ SO_3$
„ 236	„ 17	v. u.	„	Rinmann statt Riemann
„ 286	Fig. 48		„	f statt c und c statt e
„ 291	Zeile 11	v. u.		lasse „Beziehungsweise und“ weg
„ 350	„ 15	v. u.	„	64,16 statt 64,76
„ 360	„ 18	v. o.	„	Oxygen statt Oxyden
„ 372	„ 15	v. u.	„	Extractivstoffe statt Extractivstivstoffe
„ 383	„ 17	v. u.	„	Wasser ab statt Wasser
„ 392	„ 3	v. o.	„	1,5 statt 15
„ 416	„ 10	v. o.	„	78 statt 87
„ 442	„ 7	v. u.	„	$C_4H_4O_2$ statt $C_4H_4O_4$
„ 444	„ 9	v. o.	„	$C_4H_3Cl_2O$ statt $C_4H_2Cl_2O$
„ 454	„ 1	v. u.	„	$C_{16}H_4O_4$ statt $C_{16}N_4O_4$
„ 455	„ 19	v. o.	„	Stearoptène statt Steroptène
„ 456	„ 1	v. o.	„	$C_{10}H_7O$ statt $C_{10}H_6O_3$
„ 458	„ 7	v. o.	„	Mentha statt Heutha
„ 480	„ 19	v. o.	„	$C_4NH_2O_5$ statt $C_4H_2O_5$
„ 486	„ 14	v. u.	„	$C_{16}H_8O_{20}$ statt $C_{16}H_4O_{20}$
„ 487	„ 18	v. o.	„	$KO\ ,\ SbO_3\overline{T}_2$ statt $KO\ ,\ SbO_3\overline{T}_2O_3$
„ 488	„ 15	v. u.	„	$C_{12}H_5O$ statt $C_{12}H_4O$
„ 491	„ 3	v. u.	„	C_7H_2 statt C_2H_7
„ 521	„ 8	v. o.	„	Oreoselinum statt Oveoselinum

